إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الثاني

خواص الغازات

Properties of Gases

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

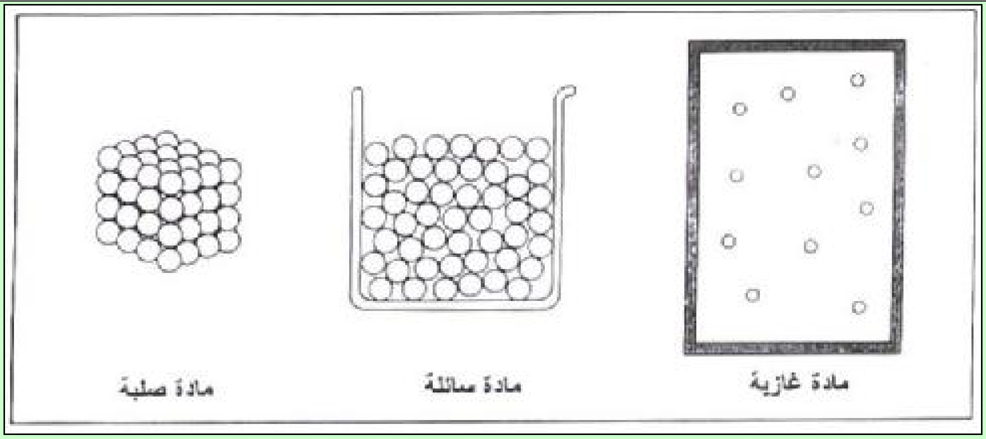
الفصل الأول

خواص الغازات

The Properties of Gases

مقدمة

توجد المادة على الأرض في الظروف العادية في ثلاثة أطوار (حالات) فيزيائية : صلبة (جوامد)، سائلة (مائعة)، غازية .



شكل ١ : الفرق بين المادة الصلبة والسائلة والغازية

وينشأ الفرق بين هذه الحالات الثلاث بسبب اختلاف قوى التجاذب بين جزيئات المادة. والعامل الذي يحدد الحالة التي توجد عليها المادة هو درجة الحرارة والضغط الواقع عليها.

ومن الجدول (١) يظهر بأن الفرق بين حالات المادة الثلاث يكمن في المسافة التي تفصل بين جزيئات المادة. فجزيئات المادة الصلبة تلتصق إلتصاقاً شديداً مع بعضها البعض وبطريقة منتظمة الأمر الذي يعطيها حرية قليلة جداً في الحركة (وتكون قوى التجاذب عالية). كما تلتصق جزيئات السوائل مع بعضها البعض ولكن بمرونة تسمح لها بالمرور عبر بعضها البعض مع استمرار تماسكها. أما جزيئات الغازات فتفصلها

مسافات كبيرة إذا ما قورنت بالأبعاد الجزيئية وبالتالي تستطيع التحرك باستقلال تام عن بعضها البعض (قوى التجاذب ضعيفة). ويمكن لحالات المادة الثلاث أن تتحول من حالة الى أخرى فبالتسخين قد تنصهر المادة الصلبة لتكون المادة السائلة والمادة السائلة بدورها بزيادة التسخين تتحول الى غاز ، وعلى الجانب الآخر نجد أن التبريد يكثف الغاز ليحوله الى سائل أما زيادة التبريد تجمد هذا السائل وتحوله الى مادة صلبة.

والماء من أشهر المواد على وجه الأرض وأعظمها نفعاً وفائدة وبدونها لا تكون هناك حياة، ويعرف في الحالة الصلبة بالثلج (ice) وفي الحالة السائلة بالماء (water) وفي الحالة الغازية بالبخار(steam) أو بخار الماء (water vapor). ومعظم، وليس كل، المواد يمكن أن يوجد في الحالات الثلاث (can exist in all three states). فمعظم المواد الصلبة تتحول الى سوائل والسوائل تتحول الى غاز عند تسخينها. وتعرف السوائل والغازات بالموائع (fluid) بسبب أنها تتدفق بحرية (flow freely). وتعرف المواد الصلبة والسائلة بالحالة المتراصة (المكثفة) (condensed states) بسبب أنها تملك كثافات أعلى من الغازات.

والجدول (١) يعرض الكثافات والحجوم المولارية لبعض المواد الشائعة (common substances) في حالات فيزيائية مختلفة.

جدول ١ : الكثافات والحجوم المولارية لثلاث مواد عند الضغط الجوي

substances	Solid		Liquid (at 20 °C)		Gas (at 100 °C)	
	Density (g/ml)	Molar Volume ml/mol	Density (g/ml)	Molar Volume ml/mol	Density (g/ml)	Molar Volume ml/mol
water (H_2O)	0.917 (0 °C)	19.6	0.998	18.0	0.000588	30600
Benzene (C_6H_6)	0.899 (0 °C)	86.9	0.876	89.2	0.00255	30600
Carbon tetrachloride (CCl_4)	1.70 (- 25 °C)	90.5	1.59	96.8	0.00503	30600
The molar volume of a substance is the volume occupied by one mole of that substance الحجم المولاري لمادة هو الحجم المشغول بمول واحد من تلك المادة.						

وكما يظهر من الجدول (١) أنه يشير الى أن الصلب والسوائل أكثف عدة مرات من الغازات (solids and liquids are many times denser than gases) مما يعني أن الجزيئات في الغازات ينبغي أن تكون متباعدة جداً (very far) وأكثر قرباً الى بعضها في السوائل والصلب (much closer together). فعلى سبيل المثال، حجم مول واحد من سائل الماء حوالي (18 ml) بينما حجم مول واحد من البخار يشغل حوالي (30600 ml) عند (100 °C) وضغط جوي واحد.

ومن الممكن لبعض المواد أن توجد في جميع الحالات الثلاث في حالة اتزان مع بعضها في مدى ضيق الى حد ما من درجات الحرارة والضغط (فمثلاً يوجد الماء في الحالات الصلبة والسائلة والغازية في مدى :

(P = 0.006 atm (4.579 mmHg) , T = 0.01 °C = 273.01 °K)

وتسمى هذه النقطة بالنقطة الثلاثية(triple Point) وهي درجة الحرارة والضغط التي يوجد عندهما الماء بحالاته الثلاث (بخار(g)، صلب (S)، سائل (L))، في حين أن درجة الحرارة التي يوجد عندها الماء بحالتيه الصلبة والسائلة هي عند (1 atm) هي (0 °C)، وهي درجة انصهار أو تجمد الماء.

وقد توجد مواد أخرى في حالة وحيدة في مدى كبير الى حد ما من درجات الحرارة، مثل الماس، الذي ينصهر فقط عندما تصل درجة الحرارة الى : $(T = 3096\ °C = 2823\ °K)$ عند ضغط (1 atm).

وتصل درجة الإنصهار للماس عند ضغط (100 atm) الى (3700 °C) بينما يغلي عند 3850 °C. وعملياً لا يمكن الحصول على كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ في الحالة السائلة، أو الغازية (عند الضغوط العادية)، حيث أنها تتحلل بالتسخين الى أكسيد الكالسيوم CaO، وثاني أكسيد الكربون CO_2 قبل أن تنصهر أو تبدأ في التبخر.

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

وهناك مواد تميل الى مقاومة تصنيفها ضمن إحدى الحالات الثلاث بالرغم من الخواص المميزة لها ، وضمن هذه المواد : **الزجاج، البلازما، البلورات السائلة**.

ويصحب بعض التغيرات (مثل التبخر، التسامي، الإنصهار، التحول البوليمورفي) امتصاص حرارة، بحيث تصبح إحدى حالات المادة أكثر ثباتاً عند درجات الحرارة الأعلى، وعند نفس الضغط. وبالعكس، فإنه عند التبريد، يحدث التحول الى حالة أخرى أكثر ثباتاً مصحوباً بانبعاث حرارة. وبذلك فإذا سخن الصلب يتحول الى سائل أكثر ثباتاً عند درجات الحرارة الأعلى، وإذا سخن السائل (عند نفس الضغط) يتحول الى الحالة الغازية الأكثر ثباتاً عند درجة الحرارة الأعلى من السابقة.

ويجب التذكير بأن مصطلح الظروف العادية (1 atm, 25 °C) يمثل مدى ضيقاً من درجة الحرارة والضغط. ويمكن استحداث ظروف غير عادية في المعمل، مثلاً ما يحدث في المسعر المتفجر (Bomb Calorimeter) . ويمكن لدرجات الحرارة أو الضغوط العالية أو المنخفضة بصورة غير عادية أن تجعل الحالة الطبيعية للمادة مختلفة تماماً عن حالتها تحت الظروف العادية.

مثال توضيحي :

لا تتواجد المركبات الأيونية تحت الظروف العادية (1 atm, 25 °C) كغازات نسبة لأن الكاتيونات والأنيونات بها تلتصق ببعضها البعض عبر القوى الإلكتروستاتيكية القوية (التجاذب الأيوني). وللتغلب على هذا التجاذب فيجب استخدام قدر كبير من الطاقة التي تعني عملياً التسخين الشديد للمادة الصلبة. كل ما نستطيع فعله في الظروف العادية، هو صهر المادة الصلبة، فمثلاً، ينصهر كلوريد الصوديوم ($NaCl(s)$) عند درجة حرارة عالية تبلغ (800 °C)، ولكي يغلي كلوريد الصوديوم فيجب رفع درجة الحرارة الى أكثر من (1000 °C).

أما سلوك المركبات الجزيئية (التجاذب فيها بروابط تساهمية) فإنه يختلف باختلافها، فبينما نجد أن بعضها، مثل أول أكسيد الكربون (CO) وثاني أكسيد الكربون (CO_2) وكلوريد الهيدروجين (HCl) والميثان (CH_4) يتواجد كغازات تحت الظروف العادية، نجد أن معظمها يتواجد كسوائل أو مواد صلبة عند درجة حرارة الغرفة. إن الشيء الجدير بالملاحظة هنا هو سهولة تحويل المركبات الجزيئية الى غازات بالتسخين أكثر من تحويل المركبات الأيونية الى غازات**. بمعنى آخر، تغلي المركبات الجزيئية عند درجات حرارة متدنية أكثر من المركبات الأيونية. وكلما كانت التجاذبات قوية في المركبات الجزيئية كلما كان هذا المركب أبعد ما يكون عن الحالة الغازية تحت الظروف العادية.**

وتنقسم العناصر التي تتواجد كغازات تحت ظروف الضغط العادي (عددها ١١ عنصراً) الى نوعين : غازات ثنائية الذرة وهي خمسة عناصر : الهيدروجين H_2، النيتروجين N_2، الأكسجين O_2، الفلور F_2، الكلور Cl_2. وغازات أحادية الذرة وهي الغازات النبيلة (الخاملة) (بالجدول الدوري : مجموعة 8 A): التي تشمل الهيليوم He، النيون Ne، الآرجون Ar، الكريبتون Kr، الزينون Xe، الرادون Rn

كما أن الأوزون (O_3) أحد صور الأكسجين التآصلية فهو يتواجد أيضاً كغاز عند درجة حرارة الغرفة.

ويحتوي الجدول (٢) على الغازات المعروفة التي نستخدمها في دراسة الخواص الفيزيائية للغازات. أحد هذه الغازات، الأكسجين وهو ضروري لبقائنا على قيد الحياة، بينما نجد أن وسيانيد الهيدروجين (HCN) سام ومميت deadly poison. أما بقية الغازات مثل أول أكسيد الكربون (CO) وكبريتيد الهيدروجين (H_2S) وثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) وثاني أكسيد الكبريت (SO_2) والأوزون (O_3) فهي إلى حد ما أقل سمية less toxic .

وكل الغازات التي رصدت في الجدول (٢) هي عديمة اللون(colorless)، ماعدا الفلور F_2 أصفر خفيف light yellow ، البروم Br_2 وثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) لهما لون بني غامق (بني محمر (reddish brown) يرى في الهواء الملوث بهما، وغاز الكلور ذي لون أصفر مخضر (greenish yellow).

الغازان (He, Ne) كيميائياً خاملين وهذا يعني أنهما لا يتفاعلان مع أي مادة أخرى ويجب التمييز بين مصطلحي الغاز والبخار. فالغاز هو المادة التي عادة ما تكون في الحالة الغازية عند درجة الحرارة والضغط العاديين، بينما البخار هو الشكل الغازي لأي مادة صلبة أو سائلة عند درجة الحرارة والضغط العاديين. وبالتالي فإنه عند درجة حرارة 25 °C وضغط (1 atm) نتحدث عن بخار الماء وغاز الأكسجين. إن المصطلحين (غاز و بخار) يساعد بعضهما البعض على الرغم من أنه ليس لهما المعنى المضبوط.

الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

جدول ٢ : المواد التي تتواجد كغازات عند (1 atm, 25 °C)

الغاز (كعنصر) (Diatomic Molecules)		الغاز (كعنصر) Monatomic Gases (Noble Gases)		الغاز (كمركب)		الغاز (كمركب)	
الهيدروجين الجزيئي Molecular Hydrogen	H_2	الهيليوم Helium	He	فلوريد الهيدروجين Hydrogen Fluoride	HF	أكسيد النيتريك Nitric Acid	NO
النيتروجين الجزيئي Molecular Nitrogen	N_2	النيون Neon	Ne	كلوريد الهيدروجين Hydrogen Chloride	HCl	ثاني أكسيد النيتروجين Nitrogen Dioxide	NO_2
الأكسجين الجزيئي Molecular Oxygen	O_2	الآرجون Argon	Ar	بروميد الهيدروجين Hydrogen Bromide	HBr	أكسيد النيتروز Nitrous Oxide	N_2O
الأوزون Ozone	O_3	الكريبتون Krypton	Kr	يوديد الهيدروجين Hydrogen Iodide	HI	ثاني أكسيد الكبريت Sulfur Dioxide	SO_2
الفلور الجزيئي Molecular Fluorine	F_2	الزينون Xenon	Xe	أول أكسيد الكربون Carbon Monoxide	CO	كبريتيد الهيدروجين Hydrogen Sulfide	H_2S
الكلور الجزيئي Molecular Chlorine	Cl_2	الرادون Radon	Rn	ثاني أكسيد الكربون Carbon Dioxide	CO_2	سيانيد الهيدروجين* Hydrogen Cyanide	HCN
				النشادر Ammonia	NH_3		
*سيانيد الهيدروجين HCN درجة غليانه (26 °C) لكنه قريب بما فيه الكفاية لتصنيفه كغاز عند الضغط الجوي العادي							

جدول ٣ : مقارنة بين الغازات والسوائل والأجسام الصلبة

	غاز	سائل	صلب
الشكل والحجم	يتخذ شكل الإناء الذي يوضع فيه ولا يحتفظ بحجم محدد بل يملأ أي وعاء	يتخذ شكل أجزاء الإناء التي يملؤها حجمه المتميز بالثبات فهو لا يملأ كل الإناء.	له شكل ثابت وحجم ثابت
الإنضغاطية	قابل للإنضغاط	قابليته للإنضغاط صغيرة جداً	غير قابل للإنضغاط
الإنتشار	ينتشر بسرعة ودون حدود	ينتشر في سائل آخر ولكن ببطء	قد ينتشر صلب في آخر ببطء شديد
السريان	يسري دون عائق	يسري دون عائق	لا يسري

4 : Table

Some Characteristic of Solids, Liquids, and Gases		
Solids	Liquids	Gases
Have definite shape (resist deformation)	Have no definite shape (assume shapes of container)	Have no definite shape (fill containers completely).
Are nearly incompressible	Have definite volume (are only very slightly compressible).	Are compressible
Usually have higher density than liquids	Have high density	Have low density
Are not fluids	Are fluid	Are fluid
Diffuse only very slowly through solids	Diffuse through other liquids	Diffuse rapidly
Have an ordered arrangement of particles that are very close together, particles usually have only vibrational motion.	Consist of disordered clusters of particles that are quite close together; particles have random motion in three dimensions	Consist of extremely disordered particles with much empty space between them; particles have rapid, random motion in three dimensions

الخواص العامة للغازات

Properties of Gases

الحالة الغازية تمثل أبسط حالات المادة، ومنذ وقت مبكر درس الكيميائيون الغازات وصفاتها الكيميائية بشكل مكثف. وقاموا بإجراء التفاعلات التي تولد الغازات ، ومرروا الغازات خلال الماء داخل أوعية زجاجية، ونقلوا الغازات للتخزين. وخلطوا الغازات مع بعضها لرؤية ما إذا كانت ستتفاعل أم لا. وإذا كانت ستتفاعل كم من كل غاز سيستهلك (consumed) أو يتكون (formed). ولقد اكتشفوا أن الغازات تملك صفات عديدة (many properties) مشتركة (in common) أكثر مما تملكه السوائل والمواد الصلبة ومن هذه الصفات :

١) **تكون قوى التجاذب بين جزيئات الغاز ضعيفة جداً** - أي أن التجاذب الذي يتعرض له جزيء نحو جزيئات أخرى من حوله يكون ضعيفاً – و**هذا الضعف في قوى التجاذب بسبب أن جزيئات الغاز توجد على مسافات بعيدة نسبياً عن بعضها البعض** بحيث تشغل فقط 0.1 % من الحيز أما الباقي فيكون فراغاً وبالتالي لا يحدث التصاق الجزيئات ببعضها كما هو الحال في الحالة الصلبة أو السائلة.

وتعود صفات الغازات المميزة الى هذه الحقيقة.

إن جزيئات الغاز بعيدة عن الجزيئات الأخرى، ولا يوجد بينها من القوى إلا القليل، فلا يتأثر أحدها بالآخر الى حد كبير. ففي الهواء مثلاً، تكون المسافة المتوسطة بين جزيئين عشرة أضعاف قطر الجزيء تقريباً. ولذلك فإن كل جزيء يبدو وكأنه يتصرف في استقلال عن الجزيئات الأخرى، وكأنها غير موجودة. وهذا وضع يجعل الغازات المختلفة تتبع نمطاً واحداً في السلوك مع أن لكل منها جزيئات تختلف عن جزيئات الغازات الأخرى.

ومن أهم ما توفره قوى التجاذب الضعيفة هذه أنها **تمكن الجزيئات من الحركة السريعة والمستقلة لكل جزيء على حدة**، مما يؤدي الى جعل السلوك الفيزيائي للغاز مستقلاً تقريباً عن تركيبه الكيميائي لذلك فإن كل جزيء من الغاز يتصرف بشكل مستقل تقريباً.

أما في الحالة السائلة فإن الجزيئات تشغل حوالي 70 % من الحيز (الحجم الذي تشغله) والباقي فراغ، وبالتالي فإن الجزيئات في السائل تكون أقرب وألصق بجيرانها، ولهذا الوضع صفة الاستمرار، ولذلك فالقوى المتبادلة بينها ذات أثر كبير، وهذا يبقي السائل متماسكاً. ولكن اقتراب جزيئين الى ما يقارب الحد الأدنى يثير قوى من نوع جديد، وهي تنافرية تحول دون مزيد من الإقتراب. واختلاف هذه القوى من سائل الى آخر هو ما يجعل لكل منها سلوكاً خاصاً به. وفي الحالة الصلبة فإن النسبة التي تشغلها الجزيئات تكون أكبر من 70 %.

٢) الغازات قابلة للإنضغاط بسهولة (Gases are easily compressed) (لها قابلية عالية للإنضغاط بسبب تباعد الجزيئات) ، فيتأثر حجم الغاز بتغير الضغط على نحو بارز، فيمكن للغاز أن ينضغط ويصغر حجمه بشكل كبير فيسهل حجزه (حبسه) لحجم أصغر وبالتالي فإن كثافة الغاز تزداد بزيادة الضغط. وهذه الحالة حساسة جداً للتغير في الضغط ودرجة الحرارة (يمكن ضغط الغاز الى حجم أقل بكثير عن حجمه الأصلي إذا استخدم ضغط معين وعند إزالة هذا الضغط يعود الغاز الى حالته الأصلية أي الى حجمه الأصلي). ويمكن بالضغط والتبريد أن يسال الغاز فيصبح حجمه قليل جداً مقارنة بحجمه وهو غاز. **وتعبئة إطار دراجة أو سيارة بالهواء هو دليل على قابلية الغازات للإنضغاط.**

مثال توضيحي (١)

لو أخذنا مولاً واحداً من غاز النيتروجين (N_2) ذي الوزن 28×10^{-3} kg في درجة حرارة 273 °K وضغط جوي واحد ($1\ atm = 1 \times 10^{5}\ N/m^{2}$) فإنه يشغل حجماً مقداره ($22.4 \times 10^{-3}\ m^{3}$) بينما يشغل حجماً مقداره ($0.441 \times 10^{-3}\ m^{3}$) في درجة حرارة 273 °K و ضغط ($1 \times 10^{6}\ N/m^{2}$) مما يعني قابلية غاز النيتروجين على الانضغاط.

ولو قارنا تلك القابلية للإنضغاط بالنسبة لغاز النيتروجين مع سائل النيتروجين لوجدنا أن مولاً واحداً من النيتروجين السائل يشغل حجماً قدره ($0.0349 \times 10^{-3}\ m^{3}$) عند ضغط ($1 \times 10^{5}\ N/m^{2}$) ويشغل حجماً مقداره ($0.0345 \times 10^{-3}\ m^{3}$) عند ضغط ($5 \times 10^{6}\ N/m^{2}$) ولا يتغير الحجم الذي يشغله النيتروجين الصلب($N_2(S)$) تحت الضغوط المختلفة.

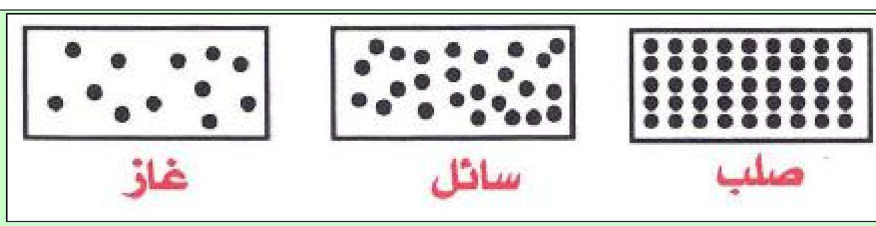
جدول٥: مقارنة بين حجوم غاز النيتروجين وسائل النيتروجين عند (0 °C) وضغوط مختلفة

الضغط N/m^2	غاز النيتروجين $N_2(g)$ الحجم m^3	سائل النيتروجين $N_2(L)$ الحجم m^3
1×10^5	22.4×10^{-3}	0.0349×10^{-3}
1×10^6	0.441×10^{-3}	
5×10^6		0.0345×10^{-3}

وبالتالي فإن حجم السائل لا يتأثر تأثراً يذكر بالضغط، لأن المسافات بين الجزيئات في الحالة السائلة صغيرة بالمقارنة بالحالة الغازية، وبالتالي فإن الفراغ القابل للضغط بين جزيئات السائل صغير جداً. وحتى لو استخدمت ضغوط عالية جداً، فإن من غير المألوف أن يتقلص حجم سائل بما يزيد عن 5 % كذلك لا يمكن للمادة الصلبة أن تنضغط ويصغر حجمها.

ومن هنا فإن السوائل والمواد الصلبة إذا حاولنا خفض حجمها نحتاج الى ضغط عال جدا حتى لو كانت العينة صغيرة وبالتالي يمكن القول أن السوائل والمواد الصلبة تقريباً غير قابلة للإنضغاط (solids and liquids are almost incompressible).

والشكل (٢) يبين مقارنة بين الحالات الثلاث :



شكل ٢ : مقارنة بين حالات المادة الثلاث

٣) بسبب حركة الغازات فإن الغازات تتمدد (expand) لتملأ بالكامل الحيز المتاح الذي توضع فيه، حيث أنها تتمدد بلا حدود (نظرياً لا يوجد حد أعلى لمدى درجات

الحرارة التي يمكن للمادة أن توجد خلاله في الحالة الغازية بالرغم من أن المادة قد تتحلل الى جسيمات أولية عند درجات حرارة عالية لدرجة كافية)، وتكون جزيئاتها متباعدة جداً بخلاف السوائل والجوامد التي تكون جزيئاتها متقاربة جداً. وبسبب هذا التمدد للغازات فإنها تأخذ شكل الإناء الذي يحتويها فلا شكل ولا حجم محدد للغازات وبالتالي فإن الغازات ليس لها سطح خاص بها.

فإذا وضع (0.1×10^{-3}) كغم من غاز في وعاء حجمه ($1 \times 10^{-3}\ m^3$) فإن تلك الكمية تملأ الوعاء بشكل كامل ونفس الشيء يقال عند وضع تلك الكمية في وعاء آخر حجمه ($100\ m^3$).

أما السوائل فلها حجم ثابت وليس لها شكل ثابت، والجزء من السائل الذي لا يكون في تلامس مع جدران الوعاء يشكل سطح السائل، وحينئذ يحدد الحجم الذي يمكن أن يشغله السائل. وإن وجود حجم ثابت لسائل يجعله أقل قابلية للإنضغاط بالمقارنة بالغاز. وفي الحالة الصلبة، كالنحاس (Cu) والقصدير (Sn) مثلاً ، فإن لها حجم وشكل ثابتين عند درجة حرارة معينة وضغط معين كل حسب كثافته النوعية، وبالتالي تتواجد ذرات أو جزيئات أو أيونات المادة الصلبة في شكل هندسي محدد ومميز للمادة. والفروق السابقة بين حالات المادة الثلاث تعكس الفروق في قوى التجاذب.

بعض المواد مثل الزجاج لها مظهر المواد الصلبة وكثير من خواص الجوامد إلا أنها عند درجات حرارة معينة تختلف في خواصها عن المواد الصلبة ولذلك تعتبر هذه المواد من السوائل فوق المبردة.

ويمكن بالتسخين أن تزداد طاقة الحركة للجزيئات وتتغلب طاقة الحركة هذه على قوى التجاذب بين الجزيئات وبالتالي تتحول المواد بالتسخين من الصلابة الى السيولة ثم الى الحالة الغازية.

مثال توضيحي (٢)

حجم مول واحد من سائل الماء تقريباً 19 ml، بينما مول واحد من البخار يشغل حوالي (30600 ml) عند (100 °C) وعند الضغط الجوي (Atmospheric Pressure).

٤) بسبب أن جزيئات الغاز في حركة دائمة وعشوائية فإن الغازات التي لا تتفاعل كيميائياً قابلة للإنتشار والاختلاط والامتزاج مع بعضها البعض امتزاجاً تاماً (جيدة الإمتزاج) بدون حدود وتكون مخاليط متجانسة مهما كانت نسبة هذه الغازات (لا حدود للنسب في مثل هذا المخلوط) ومهما كان نوعها ، حيث كما ذكرنا سابقاً فإن جزيئات الغاز تتصرف باستقلالية تامة عن بعضها البعض. وتزداد سرعة الإنتشار بزيادة درجة الحرارة وانخفاض الضغط.



Fig. 3 : Diffusion of bromine vapor in air. Some liquid (dark reddish brown) was placed in the small inner bottle. As the liquid evaporated, the resulting reddish brown gas diffused.

لكن أمثلة مثل هذه محدودة جداً في حالة السوائل، وإذا وجدت فمن المألوف أن نجد حدوداً للنسب التي تشكل مخلوطاً متجانساً ، فإذا تجاوزتها وجدنا أن السوائل تنفصل الى طبقات متميزة، ونقول عندها أن السوائل غير قابلة للإمتزاج (immiscible).
وبالمقابل فإن السوائل المختلفة منها ما يمتزج مع بعضه البعض بسهولة كالماء والكحول، ومنها ما لا يمتزج بنفس السهولة كالماء والزيت، في حين أن بخار هذه السوائل سيمتزج وبأي نسبة كانت.
بينما نجد أن المواد الصلبة لا تمتزج بعضها مع البعض الآخر تحت الدرجة الحرارية والضغط الإعتياديين.

مثال توضيحي (٣)

عندما تأخذ كمية من غاز ثاني أكسيد الكربون (CO_2) وتوضع في إناء فوق كمية من غاز البروم (Br_2) **البني اللون** بحيث يكون الغازان منفصلين عن بعضهما بواسطة لوح زجاجي وبعد رفع اللوح الزجاجي نلاحظ أن اللون البني قد انتشر في كل الحيز، **علماً بأن كثافة بخار البروم أعلى من كثافة غاز ثاني أكسيد الكربون.** ومن الممكن ملاحظة انتشار غاز ثاني أكسيد الكربون الى الأسفل. وعند قلب وضع الغازين أسفلهما الى الأعلى وأعلاهما الى الأسفل فإن عملية الإمتزاج تستمر إلى أن يتكون مزيج منظم.

٥) قد تحدث اصطدامات بين جزيئات الغاز بسبب حركتها الدائمة.

٦) كما تمارس الغازات ضغطاً على ما يحيط بها.

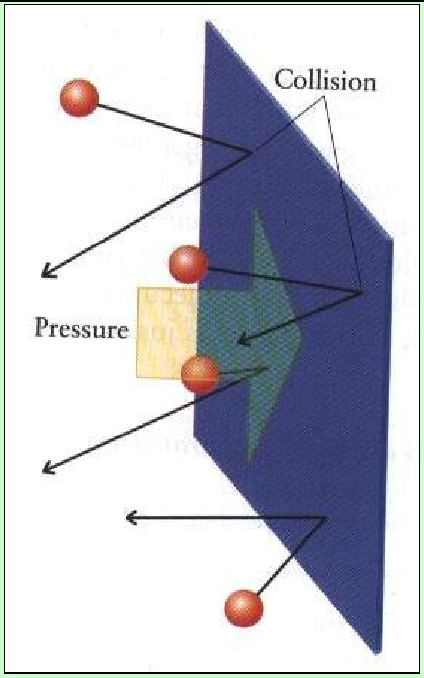


Fig. 4 : The pressure of a gas arises from the collisions that its molecules make with the walls of the container. The storm of collisions exerts an almost steady force on the walls.

٧) جميع الغازات في درجة حرارة الغرفة يمكن إسالتها (may be liquefied) بواسطة تبريدها وضغطها (by cooling and compressing). والسوائل المتطايرة (Volatile liquids) من السهولة تحويلها الى غازات عند درجة حرارة الغرفة أو أعلى قليلاً (or slightly above).

٨) حجم عينة غاز يمكن بسهولة تغييره (can easily be altered) بتغيير درجة الحرارة أو الضغط أو بهما معاً. لذلك فإن كثافات الغاز متغيرة بشكل كبير وتعتمد على الظروف المحيطة.

٩) الغازات كثافتها قليلة جداً (صغر كثافتها ولزوجتها) مقارنة مع نفس العناصر في الحالات السائلة أو الصلبة مما يؤدي الى سهولة انتشارها وقدرتها على ملء الفراغ

أو الوعاء الحاوي مما يجعل جزيئاتها حرة الحركة. ويعود السبب في كثافة الغازات المنخفضة الى :

أ) امتيازها بخاصية الإنتشار

ب) شغلها لكامل الحيز الذي توجد به.

بينما الجوامد والسوائل كثافتها أعلى مرات عدة من الغازات.

س) كيف يمكن زيادة أو خفض كثافة الغاز؟

ج) يمكن خفض كثافته بشكل أكبر أو زيادته بمجرد تغيير الحجم الذي يشغله الغاز بواسطة التحكم في الضغط مثلاً أو درجة الحرارة أو كليهما حيث أن العلاقة بين الكثافة والحجم عكسية :

$$d = \frac{m}{V}$$

مثال (٤)

احسب كثافة مول واحد من النيتروجين (N_2) بوحدة kg/m^3 في حالاته الثلاث (الغازية، السائلة، الصلبة) إذا علمت أن الحجوم لهذه الكمية في الحالات الثلاث بوحدة m^3 هي :

$(V(N_2)_{(g)} = 2.400 \times 10^{-3},\ V(N_2)_{(L)} = 0.0346,\ V(N_2)_{(S)} = 0.0272))$

علماً بأن الكتلة الذرية $(N = 14)$.

الحل

إن كثافة غاز النيتروجين عند درجة $(273\ °K)$ مطلقة وضغط جوي واحد $(1\ atm)$ هي :

$$d_{N_2\,(g)} = \frac{m}{V} = \frac{28 \times 10^{-3}\ kg}{2.400 \times 10^{-3}\ m^3} = 1.25\ kg/m^3$$

أما كثافة النيتروجين السائل فهي :

$$d_{N_2(L)} = \frac{m}{V} = \frac{28 \times 10^{-3}\ Kg}{0.0346 \times 10^{-3}\ m^3} = 809.24\ kg/m^3$$

وكذلك يمكن حساب كثافة النيتروجين في الحالة الصلبة والتي تساوي:

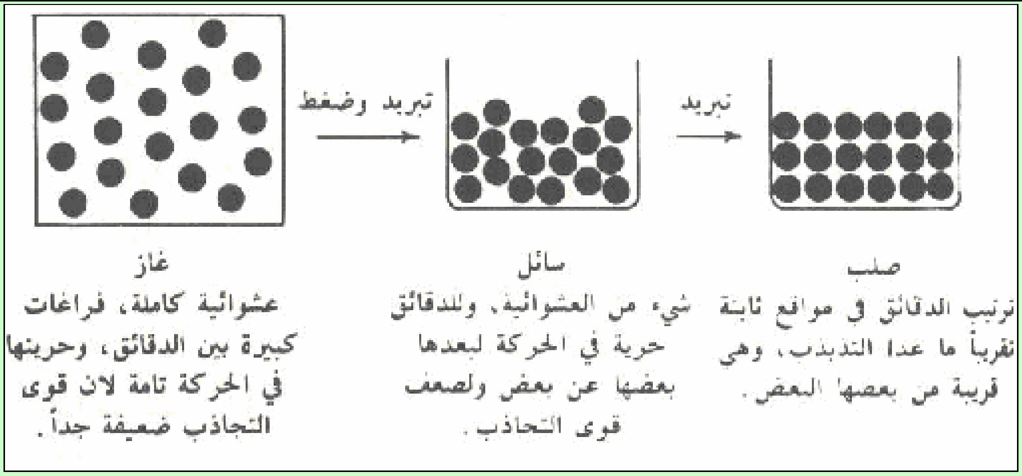
$$d_{N_2(S)} = \frac{m}{V} = \frac{28 \times 10^{-3}\ kg}{0.0272 \times 10^{-3}\ m^3} = 1029.41\ kg/m^3$$

مما يبين الإختلاف الكبير بين كثافة النيتروجين في طور الغاز عن تلك التي للسائل والصلب.

١٠) لا يوجد حد أعلى لمدى درجات الحرارة التي يمكن للمادة أن توجد خلاله في الحالة الغازية فإنه نظرياً (بالرغم من أن المادة قد تتحلل الى جسيمات أولية عند درجات حرارة عالية لدرجة كافية)، إلا أنه يوجد حد أدنى لمدى درجات الحرارة الذي يمكن خلاله أن توجد المادة في الحالة الصلبة أو السائلة.

١١) معظم الغازات عديمة اللون ، وبعضها، وهو قليل، ملون مثل (الفلور F_2 ذي اللون الأصفر الباهت light yellow، الكلور ذي اللون الأصفر المخضر greenish yellow، البروم Br_2 وثاني أكسيد النيتروجين NO_2 اللذين لهما لون بني محمر reddish brown ، وبخار اليود بنفسجي اللون violet.

١٢) يوصف سلوك الغازات وفقاً لدرجة الحرارة والضغط والحجم وكمية الغاز(عدد المولات أو الجزيئات) الموجودة. فمثلاً الغاز الساخن يشغل حجماً أكبر ويمارس ضغطاً أعلى من عينة الغاز نفسها حينما تبرد.


تبريد وضغط
تبريد
غاز
عشوائية كاملة، فراغات كبيرة بين الدقائق، وحريتها في الحركة تامة لان قوى التجاذب ضعيفة جداً.
سائل
شيء من العشوائية، وللدقائق حرية في الحركة لبعدها بعضها عن بعض ولضعف قوى التجاذب.
صلب
ترتيب الدقائق في مواقع ثابتة تقريباً ما عدا التذبذب، وهي قريبة من بعضها البعض.

شكل ٥

ملخص لخواص الغازات

١) جزيئات الغاز توجد على مسافات بعيدة نسبياً عن بعضها البعض
٢) تكون قوى التجاذب بين جزيئات الغاز ضعيفة جداً حيث أن كل جزيء يتحرك بصورة مستقلة تقريباً عن الجزيئات الأخرى.
٣) الغازات قابلة للإنضغاط بسهولة بسبب المسافات الكبيرة بين جزيئاتها مقارنة بحجوم جزيئاتها.
٤) تتمدد الغازات لتملأ الحيز الموجودة فيه.
٥) يمكن تغيير حجم الغاز بتغيير درجة الحرارة أو الضغط أو بهما معاً.
٦) الغازات التي لا تتفاعل كيميائياً قابلة للإنتشار والاختلاط والامتزاج مع بعضها البعض امتزاجاً تاماً. وتزداد سرعة الإنتشار بزيادة درجة الحرارة وانخفاض الضغط.
٧) تمارس الغازات ضغطاً على ما يحيط بها.
٨) كثافة الغازات منخفضة جداً مقارنة مع نفس العناصر في الحالات السائلة أو الصلبة
٩) لا يوجد حد أعلى لمدى درجات الحرارة التي يمكن للمادة أن توجد خلاله في الحالة الغازية
١٠) معظم الغازات عديمة اللون
١١) يوصف سلوك الغازات وفقاً لأربعة متغيرات هي درجة الحرارة والضغط والحجم وكمية الغاز

1. Gases can be compressed into smaller volumes, that is, their densities can be increased by applying increased pressure.
2. Gases exert pressure on their surroundings.
3. Gases expand without limit so that gas samples completely and uniformly occupy the volume of any container.
4. Gases diffuse into each other (mix) so that two samples of gas placed in the same container mix completely almost immediately. Conversely, different gases in a mixture like air do not separate on standing

Gases are described in terms of their temperature and pressure, the volume occupied, and the amount (numbers of molecules or moles) of gas present. For example, a hot gas occupies a greater volume and exerts a greater pressure than does the sample of gas when it is cold.

تركيب الغلاف الجوي

الأرض محاطة بطبقة رقيقة مؤلفة من خليط من الغازات ندعوها بالغلاف الجوي (atmosphere). (سمكه تقريباً (500 mil)). وتحدث في هذا الخليط تفاعلات متنوعة، وكثير منها يحدث بتأثير الطاقة الشمسية. كذلك فإن كثيراً من هذه التفاعلات نافعة (beneficial) لساكني الأرض، وبعضها ينتج مواد غير مرغوبة (undesirable products) .

إن الكتلة الكلية للغلاف الجوي (كتلة الهواء) (atmosphere total mass) تقريباً 5.3×10^{15} طن مكعب (metric tons)، وهو رقم كبير جداً، لكنه يظل فقط واحد على مليون من كتلة الأرض الكلية. وبما أن الهواء له وزن فهو يشكل ضغطاً على الأجسام الموجودة على الكرة الأرضية. وهذا الضغط يعرف بالضغط الجوي. ويمكن توضيح هذا الضغط بتفريغ صفيحة من القصدير، فعندما يضخ الهواء الى الخارج، فإن الضغط الجوي يجعد الصفيحة.

ويتألف الغلاف الجوي القريب من سطح الأرض (بالحجم) من النيتروجين (78 % N_2) وهو غاز خامل (unreactive gas) والأكسجين (21 % O_2) وهو غاز عالي النشاطية وضروري للحياة، و (1 %) من غازات أخرى مثل الآرجون (Ar) وثاني أكسيد الكربون (CO_2).

تتعرض جزيئات (أو ذرات) هذه الغازات في الغلاف الجوي، مثلها مثل كل مادة، للجذب الناتج من الجاذبية الأرضية. وإذا كان باستطاعتنا رؤية الهواء فإنه يمكن ملاحظة أن الهواء يكون كثيفاً بالقرب من سطح الأرض وتقل الكثافة كلما ارتفعنا الى أعلى. والهواء خارج الطائرة التي عادة ما تملأ بالهواء عند ارتفاع 30000 قدم

يكون قليلاً جداً للدرجة التي لا يمكن معها تنفسه. وفي الحقيقة تقل كثافة الهواء بتسارع كبير مع زيادة الإرتفاع عن سطح الأرض (الغلاف الجوي أكثر كثافة قريباً من سطح الأرض عنه في الإرتفاعات العالية high altitudes). ولقد أوضحت الدراسات (القياسات) أن ما نسبته (50 %) من الجو يقع في مدى أربعة أميال (6.4 km) من سطح الأرض و (90 %) في مدى عشرة أميال (16 km) و (99 %) في مدى عشرين ميلاً (32 km).

وتمارس الغازات ضغطاً على أي سطح تكون على اتصال معه بسبب أن جزيئات الغاز في حركة دائمة. ونحن البشر قد تكيفنا بشكل حسن فسيولوجياً مع ضغط الهواء حولنا والذي عادة لا ندركه، تماماً كما أن الأسماك غير مدركة (غير شاعرة) لضغط الماء فوقها.

ومن السهولة إثبات الضغط الجوي، فمن الأمثلة اليومية القدرة على شرب سائل عبر ماصة، فسحب الهواء خارج الماصة عن طريق الفم يقلل الضغط (reduce the pressure) داخل الماصة، وبالتالي فإن الضغط الجوي العالي على السائل يدفعه لفوق داخل الماصة ليحل محل الهواء المسحوب.

نعيش على الأرض محاطين بخليط من الغازات التي تشكل الغلاف الجوي للأرض. وبخلاف السوائل، التي تخفق غالباً لتختلط مع بعضها والتي ربما تنفصل الى طبقات مميزة – مثل الزيت والماء، فإن الغازات دائماً تختلط . علاوة على ذلك، الغازات قابلة للضغط بينما المواد الصلبة والسائلة تقريباً غير قابلة للضغط وحتى لو تم تطبيق ضغوط عالية فإن التغير في الحجم ضئيل.

إن قدرة الغازات على الخلط المتجانس (Homogeneous mixing) والقابلية للضغط (compressibility) كلاهما ناتج عن الحقيقية أن جزيئات الغاز متباعدة عن بعضها البعض ومستقلة.

والخلط يحدث بسبب أن جزيئات الغاز المستقلة لها تجاذب ضعيف مع جيرانها. بالمقارنة فإن جزيئات السوائل والصلب ترص قريباً من بعضها (packed closely together) والتي تتأثر بقوى تجاذبات وتنافرات متنوعة والتي يمكن أن تمنع خلطها.

جدول٦: تركيب الهواء الجاف عند مستوى سطح البحر

composition of dry air at sea level			
Constituent		% by volume (percentage by volume)	% Mass
Nitrogen	N_2	78.084	75.52
Oxygen	O_2	20.948	23.14
Argon	Ar	0.934	1.29
Carbon dioxide*	CO_2	0.033 (variable)	0.05
Neon	Ne	0.00182	1.27×10^{-3}
Hydrogen	H_2	0.0010 (0.00005)	
Helium	He	0.000524	7.24×10^{-5}
Methane*	CH_4	1.7×10^{-4} (variable))	9.4×10^{-5}
Krypton	Kr	0.000114	3.3×10^{-4}
Carbon monoxide+	CO	0.00001	
Xenon	Xe	0.000008	
Ozone+	O_3	0.000002	
Ammonia	NH_3	0.000001	
Nitrogen dioxide+	NO_2	0.0000001	
Sulfur dioxide	SO_2	0.00000002	

- **The greenhouse gases carbon dioxide and methane relate to fuels and the burning of fuels for energy production.**
- **+ Trace gases of environmental importance.**

والقابلية للضغط ممكنة في الغازات بسبب أنه أقل من (0.1%) من الحجم للغاز النموذجي يشغل بواسطة الجزيئات نفسها عند الظروف العادية (normal circumstances) والمتبقي (99.9%) فراغ (empty space). بالمقارنة حوالي (70 %) من حجوم السوائل والصلب تشغل بواسطة الجزيئات.

إن سلوك الهواء يوضح نقاط هامة عن الغازات. فعلى سبيل المثال، خليط الغازات دائماً متجانس.

ومن الصفات الملحوظة للغازات أنها تمارس ضغطاً قابلاً للقياس على جدران وعائها. ومن المألوف لدينا تعبئة كفر (pumping up) أو نفخ (inflating) بالون أننا نشعر بالصلابة (hardness) التي تنتج من الضغط الداخلي. وفي المصطلح العلمي فإن الضغط (P) يعرف بأنه القوة (force = f) الممارسة على وحدة المساحة (area = a). وفي المقابل فإن القوة تعرف بأنها ضرب الكتلة (mass) بالتسارع (acceleration = a) الناتج عن الجاذبية حيث ($a = 9.81\ m/s^2$).

$$P = \frac{F}{A} = \frac{m \times a}{A}$$

والوحدة الدولية للقوة هي النيوتن (N)، حيث ($1\ N = 1\ kg\ m/s^2$) ، والوحدة الدولية (SI) للضغط هي الباسكال (Pa) حيث ($1\ Pa = 1\ N/m^2 = 1\ kg/ms^2$) والباسكال وحدة صغيرة جداً وتساوي تقريباً الضغط الممارس بواسطة كتلة مقدارها (10.2 mg) موضوعة على مساحة قدرها ($1.00\ cm^2$).

ويمكن إثبات ذلك بالحسابات كما يلي :

$$P = \frac{m \times a}{A} = \frac{\left(10.2\ mg \times 10^{-6}\ \frac{kg}{mg}\right) \times \left(9.80665\ \frac{m}{s^2}\right)}{\left(1.00\ cm^2 \times 10^{-4}\ \frac{m^2}{cm^2}\right)} = \frac{1.00 \times 10^{-4}\ \frac{kg.m}{s^2}}{1.00 \times 10^{-4}\ m^2} = 1.00\ Pa$$

ويمكن تصور مدى ضآلة وحدة الباسكال بمعرفة أن البنس (قطعة نقدية صغيرة بريطانية) الواحد الموضوع على رأس إصبع اليد يمارس ضغطاً مقداره (250 Pa). وكما أن الهواء في إطار دراجة والبنس على رأس الإصبع يمارس ضغطاً فإن كتلة الغلاف الجوي الضاغطة للأسفل على سطح الأرض تمارس ضغطاً **نسميه الضغط الجوي**.

وفي الحقيقة فإن عموداً من الهواء طوله ($1.00\ m^2$) ممتد من سطح الأرض خلال الغلاف الجوي العلوي له كتلة قدرها (10300 kg)، وهذه الكتلة تنتج ضغطاً جوياً (atmospheric pressure) تقريباً (101000 Pa) أو (101 kPa)، ويتضح هذا من الحساب التالي لقيمة الضغط الناتج من هذه الكتلة :

$$P = \frac{m \times a}{A} = \frac{\left(10300 \times 10^3 g\right) \times \left(9.80665\ m/s^2\right)}{\left(1.00\ \ m^2\right)} = 101008\ Pa = 101\ kPa$$

والوحدات البديلة التي تستخدم بكثرة هي (mm Hg = millimeter of mercury) و(atm = atmosphere). والوحدة (1 mm Hg = 1 torr) نسبة الى العالم الإيطالي (1608 – 1647) Evangelista Torricelli الذي قاس الضغط الجوي باستخدام البارومتر الزئبقي كما سيأتي تفصيله لاحقاً إن شاء الله.

الحالة القياسية للمادة
Standard State of Matter

تعرف الحالة القياسية للمادة بأنها الحالة الفيزيائية (صلبة، سائلة، غازية) التي توجد عندها المادة بشكل تكون فيه أكثر استقراراً عند ضغط جوي واحد (1 atm) ودرجة حرارة (25 ºC) وهي بالكالفن (298 °K) وهي تمثل درجة حرارة الغرفة تقريباً.

الشروط القياسية
Standard (Normal) Conditions (**SC**)
Standard Temperature Pressure (**STP**)

ويقصد بها درجة حرارة تساوي (0 ºC = 273 ºK) وضغط يساوي (1 atm).

المتغيرات التي تعتمد عليها خواص الغازات :

حالة الغاز توصف من خلال أربعة متغيرات تحكم تصرفه هي : الكتلة (عدد المولات n)، الحجم (V)، الضغط (P) ، درجة الحرارة (T). **وبتحديد ثلاثة من هذه المتغيرات فإن المتغير الرابع يتحدد تلقائياً**، وبالتالي فإن حالة الغاز تتحدد من خلال تحديد ثلاثة من المتغيرات الأربع.

١) درجة الحرارة T (Temperature) :

درجة الحرارة صفة فيزيائية تعتبر مقياساً لدرجة سخونة المادة أو برودتها، بحيث أنها تستخدم لتحديد اتجاه انتقال الحرارة بين جسمين. وتنتقل الطاقة الحرارية من منطقة درجة الحرارة العالية الى منطقة درجة الحرارة المنخفضة. فعندما توضع مادة ساخنة وأخرى باردة ملاصقتين لبعضهما، فإن المادة الساخنة تصبح أبرد، والباردة تصبح أسخن. ويفسر ذلك بأنه ناتج عن سريان طاقة حرارية من الجسم الساخن الى الجسم البارد. ويقال أن الجسم الساخن له درجة حرارة أعلى، والجسم البارد له درجة حرارة أدنى. وبذلك فإن درجة الحرارة تحدد اتجاه سريان الحرارة :

وأن الحرارة تسري من منطقة ذات درجة حرارة أعلى الى واحدة ذات درجة حرارة أقل.

ولتحديد درجة الحرارة على أي ثرمومتر يجب تثبيت نقطتين على تدريج الثرمومتر، ويتم اختيارها بين النقطتين بطريقة اختيارية تماماً، وجرت العادة على اختيار نقطتي تجمد وغليان الماء العاديتين (عند ضغط واحد جو) لهاتين النقطتين.

ومن أهم المقاييس لدرجة الحرارة :

أ) مقياس سلزيوس Celsius Temperature Scale

وفيه تأخذ درجة تجمد الماء درجة الصفر، ودرجة الغليان (100 ºC) وتسمى المسافة بينهما أي بين درجة التجمد (0 °C) والغليان للماء (100 °C) درجة مئوية ومن هنا سمي هذا التدريج بالتدريج المئوي (Centigrade Scale) ورمزها (°C).

ب) مقياس فهرنهايت Fahrenheit Temperature Scale

استخدم فهرنهايت نقطتي تجمد وغليان الماء كأساس للتدريج الذي يحمل اسمه، ويسمى تدريج فهرنهيت. **وقسم المسافة بين نقطتي التجمد والغليان الى (180)** قسم متساو كل منها يمثل درجة حرارة على تدريج فهرنهايت، **وتبتدىء درجة تجمد الماء على هذا المقياس بـ (32) درجة** بحيث أن درجة الصفر تمثل درجة تجميد خليط من الثلج والماء والملح (أقل درجة حرارة أمكن الوصول إليها في ذلك الوقت). **والنقطة الثانية على هذا المقياس وهي درجة الغليان للماء عند 212**

ج) تدريج كيلفن Kelven Temperature Scale

ودرجة الحرارة في النظام العالمي للوحدات هي درجة الحرارة المطلقة أو درجة كيلفن K (Kelvin). ويبتدأ بدرجة الصفر المطلق (273.15 °C -) والصفر المطلق هو أدنى مدى لدرجة الحرارة (الحد الأدنى لدرجة الحرارة) ، أو بتعبير آخر، لا توجد درجات الحرارة الأدنى من الصفر المطلق التي يمكن إحرازها أي لا يمكن الحصول على درجة حرارة أدنى منه (ومن المستحيل أيضاً الوصول الى درجة الصفر المطلق عملياً). ويسمى هذا التدريج العالمي بالتدريج المطلق أو "تدريج كيلفن" باسم العالم الإنجليزي لود كيلفن، الذي اقترحه عام ١٨٤٨م.

ويعين حالياً بتخصيص القيمة (273.16 K) لدرجة الحرارة التي عندها يوجد الماء H_2O في الحالات الثلاث معاً (**السائلة، الصلبة، الغازية**)، أي النقطة الثلاثية (النقطة التي يتواجد عندها الماء في الحالات الثلاث : الصلب، السائل، الغاز). أي أن النقطة الثلاثية لـ H_2O تكون أكبر بمقدار (0.01 K) من نقطة التجمد العادية لـ H_2O بحيث أن نقطة التجمد العادية لـ H_2O على تدريج كيلفن (273.15 K)، وبالتالي تكون درجة تجمد الماء على تدريج كيلفن هي (273.15) وتكون درجة غليان الماء على تدريج كيلفن 373.15، ولتسهيل الحسابات نهمل الجزء العشري (0.15).

ونادراً ما نقابل درجات حرارة أدنى من (200 K) خارج المختبر. وتستعمل تداريج أخرى لدرجات الحرارة.

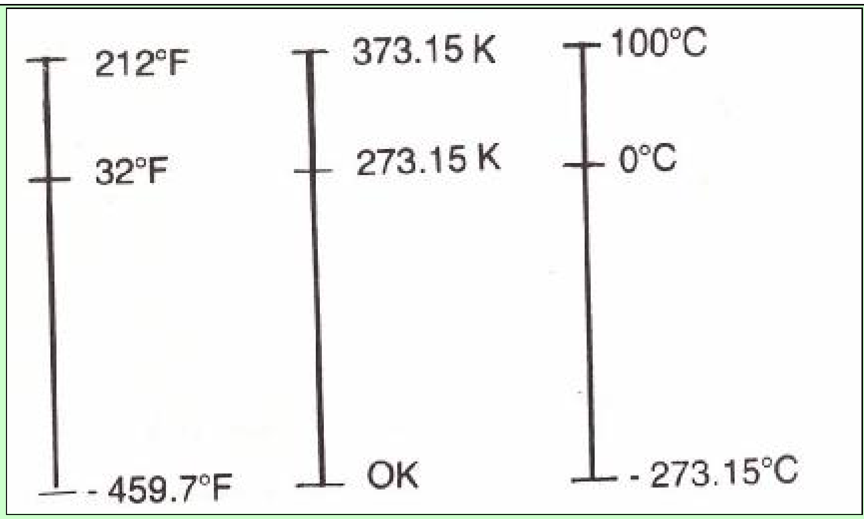
العلاقة بين التدريجات الثلاثة

حجم درجة الحرارة في كل من تدريج كيلفن وتدريج سلسيوس متساو ولكن حجم درجة فهرنهايت تساوي (5/9) من حجم الدرجة في كل من التدريجين الأوليين :

$$^{o}C = (^{o}F - 32) \times \frac{5}{9} \quad \text{or} \quad ^{o}C = \frac{^{o}F - 32}{1.8}$$

$$K = {^{o}C} + 273.15 \quad \text{or} \quad K = {^{o}C} + 273$$

$$K = \left((^{o}F - 32) \times \frac{5}{9} \right) + 273.15$$



شكل ٦

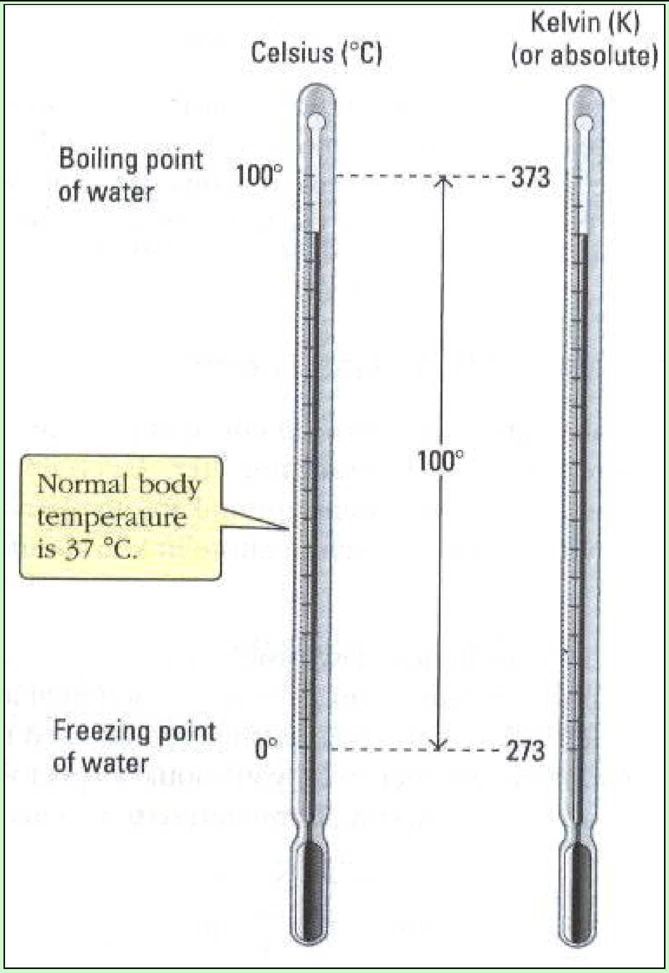


Fig. 7 : Temperature scales. Zero on the absolute scale is the lowest possible temperature (0 K or – 273.15 °C).

٢) الكتلة Mass أو الكمية (Quantity)

الكتلة هي مقياس لكمية المادة، وبالتالي فهي تعبر عن كمية الغاز الموجودة، وفي النظام العالمي للوحدات (SI) وحدة الكتلة هي الكيلو جرام kg وكثيراً ما يعبر عن كمية المادة في حالة الغازات بوحدة المول (mol).

ويحسب عدد المولات (n) بعدة طرق سبقت الإشارة إليها في الفصل الأول (طرق التعبير عن التركيز) وهي تحسب إما من خلال معرفة الوزن الجزيئي (الكتلة المولية) (Mw) أو من خلال عدد الجزيئات (N) أو من خلال المولارية (M) :

$$n = \frac{m}{Mw}$$

$$n = \frac{N}{N_A} \quad \text{where } \left(N_A = 6.023 \times 10^{23}\right)$$

$$n = MV_{(L)}$$

وفي خليط الغازات يعبر عن كمية الغاز بالضغط الجزئي.

٣) الحجم V (Volume) :

حجم أي مادة ما هو الحيز الذي تشغله هذه المادة. **والغاز يشغل أي حيز متاح له،** وبالتالي **حجم عينة من الغاز هو نفسه حجم الإناء الذي يحتويها**. وبما أن الغازات تمتزج بحرية مع بعضها بعضاً، فإنه عندما يتواجد عدة غازات في مزيج، يكون حجم كل منها نفس الحجم الممثل من قبل المزيج بأكمله. وفي النظام العالمي للوحدات يقاس الحجم بالمتر المكعب m^3 . وهناك وحدات شائعة الإستعمال لقياس الحجم هي اللتر وتساوي $0.001\ m^3$ ، والسنتمتر المكعب = $10^{-6}\ m^3$، والدسيمتر المكعب = $0.001\ m^3$

ويمكن كتابة العلاقة بين هذه الوحدات كما يلي :

($1\ L = 1\ dm^3 = 1000\ ml = 1000\ cm^3 = 0.001\ m^3$), ($1\ m^3 = 1000\ L = 1000\ dm^3$)

ويقاس حجم الغاز بوجوده على سائل، شريطة عدم ذوبانه في هذا السائل أو عدم تفاعله معه. وأكثر السوائل استخداماً في هذا الغرض هو سائل الماء، ولمزيد من الدقة في العمل المخبري يستخدم سائل الزئبق.

والحديث عن حجم الغاز بدون درجة الحرارة لا معنى له، إذ **أن الحجم يتغير بتغير درجة الحرارة** وهذه يمكن قياسها باستخدام موازين الحرارة.

وبالنسبة للسوائل والأجسام الصلبة فإن الحجم لا يتغير كثيراً بتغير الضغط أو درجة الحرارة. وبذلك فإنه لكي يمكن وصف الكمية التي يجري استعمالها من جسم صلب أو سائل، مثل عدد المولات، فإنه يكفي عادة تحديد الحجم فقط بالنسبة للعينة. وبالنسبة للغازات، لا يكون ذلك كافياً. وكمثال، فإن (1 ml) من الهيدروجين عند ضغط ودرجة حرارة معينتين، سوف يحتوي عدداً مختلفاً من المولات، وتكون له كتلة مختلفة عن (1 ml) عند أي ضغط ودرجة حرارة آخرين. ولكي يمكن تثبيت عدد المولات في حجم معين لغاز، فإنه من الضروري معرفة ضغطه، ودرجة حرارته.

وعندما تخلط الأجسام الصلبة، أو السوائل ببعضها، فإن الحجم الكلي يساوي تقريباً مجموع الحجوم الأصلية. ولكن لا يكون ذلك ضرورياً بالنسبة للغازات. فمثلاً إذا أضيف البروم الغازي في زجاجة مملوءة بالهواء، فإن غاز البروم البني ينتشر خلال الزجاجة كلها، بحيث أن كلاً من الهواء والبروم يشغلان الآن نفس الحجم الذي

احتوى أولاً الهواء فقط. وحيث أن جميع الغازات يمكنها أن تختلط بأي نسبة ، فإنه يقال أنها قابلة للإمتزاج.

٤) الضغط P (Pressure) :

كما تحدد درجة الحرارة اتجاه سريان الحرارة فإن الضغط عبارة عن خاصية تحدد اتجاه سريان كتلة. وما لم تكن مجبرة في ناحية أخرى، فإن المادة تميل الى التحرك من مكان تكون فيه عند ضغط أعلى الى مكان ذي ضغط أقل. فمثلاً عندما يهرب الهواء من إطار سيارة، فإنه يتحرك من منطقة ذات ضغط أعلى الى واحدة ذات ضغط أدنى.

ويعد الضغط أكثر خواص الغازات سهولة في القياس وهو صفة مهمة من صفات الغاز حيث اكتشفت هذه الصفة منذ قديم الزمان. فمثلاً عند ملأ البالون المطاطي نلاحظ تضخم وتوسع البالون تدريجياً حتى يأخذ شكلاً معيناً فالضغط هو السبب الأساس في هذه الظاهرة.

تعمل الغازات ضغطاً على أي سطح تتلامس معه وذلك بسبب أن جزيئات الغازات تكون في حركة دائمة وعشوائية وبالتالي تتصادم مع هذا السطح. لقد استطاع الإنسان أن يتلاءم فسيولوجياً مع ضغط الهواء حوله للدرجة التي لا يشعر بوجوده، مثله مثل الأسماك التي لا تعي ضغط الماء عليها. **هنالك عدة طرق لتوضيح وجود الضغط الجوي. أحد هذه الأمثلة هو مقدرتنا على شرب السوائل عبر الأنبوب الورقي(straw). إن شفط (sucking) الهواء من الأنبوب الورقي يخلق فراغاً عادة ما يملأ سريعاً نسبة لأن السائل في الإناء يدفع لداخل الأنبوب الورقي بواسطة الضغط الجوي.**

ويمكننا في هذه الحالة قياس الضغط بمعرفة القوة المبذولة (F) بالمد الحاصل على البالون ونقسم هذه القيمة على المساحة الكلية الناتجة (A).

ونظراً لأن الضغط هو أكثر الخواص إتاحة للقياس، فإنه يمكن استخدامه لاختبار صلاحية النظرية الحركية عند تطبيقها على الغازات.

ولفهم كيف نقيس الضغط لغاز، فمن المفيد أن نعرف كيف تشتق وحدات القياس ولنبدأ بالسرعة (velocity) والتسارع (acceleration).

تعرف **السرعة** بأنها التغير في المسافة (change in distance) مع الزمن المنقضي (elapsed time) وهذا يعني :

$$\text{velocity} = \frac{\text{distance moved}}{\text{elapsed time}}$$

والوحدة الدولية (SI unit) للسرعة هي (m/s) ونستخدم أيضاً (cm/s)

التسارع (acceleration) :

هو التغير في السرعة مع الزمن أو :

$$\text{acceleration} = \frac{\text{change in velocity m s}^{-1}}{\text{elapsed time s}} = \text{m/s}^2$$

ويقاس التسارع بوحدة (m/s^2) أو (cm/s^2).

ووفقاً لقانون إسحاق نيوتن في نهاية القرن السابع عشر الميلادي الذي عرف القوة كما يلي :

$$\text{force} = \text{mass of object} \times \text{acceleration}$$

والوحدة الدولية (SI unit) للقوة هي النيوتن (N) حيث :

$$1\ N = 1\ kg\ m/s^2$$

وأخيراً نعرف الضغط بأنه القوة المؤثرة على وحدة المساحة :

$$pressure = \frac{force\ N}{area\ \ m^2} = N/m^2 = Pa$$

والوحدة الدولية للضغط هي الباسكال (pa) والذي يعرف بأنه واحد نيوتن لكل متر مربع

$$1\ Pa = 1\ N/m^2$$

جدول ٧ : ملخص للصفات الأربع للغاز ووحداتها

a summary of the four properties of a gas are given in the following table.

Properties that describe a Gas		
property	**description**	**unit(s) of measurement**
Pressure (P)	**The force exerted by gas against the walls of the container.**	**atmosphere (atm); mm Hg; torr**
Volume (V)	**The space occupied by the gas**	**liter (L); milliliter (mL)**
Temperature (T)	**Determine the kinetic energy and rate of motion of the gas particles.**	**Celsius (C); Kelvin (K) required in calculations.**
Amount (n)	**The quantity of gas present in a container.**	**grams (g); moles (n) required in calculations.**

تعريف الضغط

يعرف الضغط كما مر بنا بأنه القوة المؤثرة على وحدة المساحة من سطح ما. و**ضغط الغاز** هو القوة التي يمارسها الغاز على جدران الوعاء مقسوماً على مساحة سطح الوعاء.

وفي الموائع، وهو تعبير يشتمل على السوائل، والغازات، يكون الضغط عند نقطة معينة متساوياً في جميع الإتجاهات. ويمكن تخيل ذلك بتأمل الغواص تحت الماء. فعند عمق معين، مهما كانت كيفية تقلبه أو دورانه فإن الضغط الواقع عليه بواسطة الماء يكون دائماً متساوياً، ولكن كلما ازداد عمقه فإن الضغط يزداد. ويتأتى ذلك بسبب الشد من قبل الجاذبية الأرضية على الماء الموجود فوقه. ويمكننا تصور أن جسمه ينضغط بواسطة وزن عمود الماء الموجود مباشرة فوقه. وعلى وجه العموم فإنه بالنسبة لجميع الموائع، كلما ازداد عمق الغمر، كلما ازداد الضغط.

والوحدات الفعلية للضغط يجب أن تكون باستخدام وحدات القوة والمساحة.

$$\text{الضغط} = \frac{\text{القوة المؤثرة في اتجاه عمودي على سطح ما}}{\text{المساحة التي تتوزع عليها هذه القوة}}$$

$$\text{الضغط (بوحدات } N/m^2\text{)} = \frac{\text{القوة بوحدات النيوتن } N}{\text{المساحة بالأمتار المربعة } m^2}$$

$$P = \frac{\text{Force}}{\text{Area}} = \frac{F(N)}{A(m^2)} = N/m^2 = Nm^{-2} = Pa$$

لذلك فالضغط كمية مركزة (Intensive) مكونة من النسبة بين كميتين شاملتين (Extensive) وهما القوة والمساحة. ووحدات الضغط بنظام (SI) هي نيوتن لكل متر مربع(N/m^2) (باسكال). وتهتم القياسات في العلوم في أغلب الأحيان بالضغط المبذول بعمود من سائل حيث يصبح من الملائم قياس الضغط بوحدات ارتفاع هذا العمود، فمثلاً يقال سنتيمترات من الزئبق (cmHg) أو ملليمترات من الزئبق (mmHg).

الضغط نتيجة عمود السائل =

ارتفاع عمود من الزئبق × كثافة الزئبق × عجلة الجاذبية الأرضية (عجلة التثاقل) (تسارع الجاذبية)

$$P = h . d . g$$

$$P = 0.760\ m \times \frac{13595.1\ Kg}{m^3} \times \frac{9.806665\ m}{s^2} = 101325.2\ kg.\ m\ /m^2\ s^2 = 101325.2\ N/m^2$$

$$P = 76\ cm \times \frac{13.5951\ g}{cm^3} \times \frac{980.6665\ cm}{s^2} = 1.013252 \times 10^6\ g.\ cm\ /cm^2\ s^2 = 1.013 \times 10^6\ dyne/cm^2$$

where : $N = kg . m/s^2$, $dyne = g. cm/s^2$

وغالباً ما يعبر عن الضغط بوحدات (جو atm) كوحدة بديلة.

وللهواء كتلة وعلى هذا فله ضغط، وينتج الضغط الجوي عن كتلة الهواء المحيط.

وأجهزة قياس الضغط المستخدمة تعتمد في قياسها على الزئبق والضغط الجوي.

وحدات قياس الضغط :

جدول ٨ : وحدات قياس الضغط والعلاقة بينها

Pressure Units
SI Unit : pascal (Pa)
1 Pa = 1 kg /m.s^2 = 1 N/m^2
other common units وحدات أخرى شائعة
1 bar = 100000 Pa = 100 kPa
1 atm = 101325 N/m^2 = 101325 Pa = 101.325 kPa = 1.01325 bar = 1.013 x 106 dyne/cm^2
1 atm = 0.76 mHg = 76 cmHg = 760 torr = 760 mm Hg
1 atm = 14.7 lb/inch^2 (psi) = 1.01325 bar

جدول ٩ : العلاقة بين وحدة الضغط الجوي (atm) وبقية وحدات الضغط

units of measuring pressure		
unit	abbreviations	unit equivalent to 1 atm
atmosphere	atm	1 atm (exact)
millimeters of mercury	mm Hg	760 mm Hg
torr	torr	760 torr
inches of mercury	in. Hg	29.9 in. Hg
pounds per square inch	lb/in.^{2} (psi)	14.7 ib/in.^{2}
pascal	Pa	101325 Pa

وكلمة تور (torr) منسوبة للعالم تور شيلي (Torricelli) و(Pa) منسوبة للعالم باسكال (Pascal). ويوجد في الوقت الحالي **جهاز لقياس ضغط الغازات** ويسمى **المانوميتر (Manometer)** وآخر **لقياس الضغط الجوي ويسمى**

الباروميتر (Barometer) وهو من اختراع العالم الإيطالي Evanglista Torrcelli.

والضغط الجوي العادي هو ضغط معين يساوي متوسط الضغط الجوي عند سطح البحر. وتكافئ الوحدة (جو) الضغط الذي ينشأ عن كتلة عمود من الزئبق ارتفاعه 760 mm عند درجة حرارة 0 °C.

ويتفاوت الضغط الجوي حسب الأحوال الجوية وحسب المسافة عن مستوى سطح البحر (ارتفاعاً أو انخفاضاً).

الضغط الجوي يقل بزيادة الإرتفاع بسبب أن هناك تناقصاً في كتلة الهواء.

ومتسلقوا الجبال والطيارون يستخدمون بارومتر قابل للحمل لتحديد ارتفاعاتهم عن مستوى سطح البحر، وعند دائرة عرض (45°) فإن متوسط الضغط الجوي يزود بعمود من الزئبق طوله 760 mm ارتفاعاً في البارومتر الزئبقي البسيط عندما يكون الزئبق والهواء عند درجة حرارة (0 °C).

مثال (٥)

يبلغ الضغط الجوي أحياناً في مدينة الرياض (71 cm Hg) فما مقدار ذلك :

أ) بوحدة النظام الدولي (الباسكال)

ب) وحدة الجو (atm).

الحل

أ) تحويل 71 cm Hg الى وحدة النظام الدولي (الباسكال) :

من العلاقة :

$$76 \text{ cm Hg} = 101325 \text{ Pa}$$
$$71 \text{ cm Hg} = P$$
$$\Rightarrow P = 101325 \text{ Pa} \times \left(\frac{71 \text{ cmHg}}{76 \text{ cmHg}}\right)$$
$$P = 94658.88 \text{ Pa}$$

ب) تحويل 71 cm Hg الى وحدة الجو atm

من العلاقة :

$$1 \text{ atm} = 76 \text{ cmHg}$$
$$P_{atm} = 71\text{cmHg}$$
$$\Rightarrow P = 1\text{atm} \times \left(\frac{71 \text{ cmHg}}{76 \text{ cmHg}}\right)$$
$$P = 0.934 \text{ atm}$$

مثال (٦)

احسب كمية الضغط عند تطبيق قوة مقدارها (F = 100 N) على مكبس مساحته (100 m^2) ؟

الحل

$$P = \frac{100 \text{ N}}{100 \text{ m}^2} = 1\text{N/m}^2 = 1 \text{ Pascal}$$

والقيمة 1 Pa هي وحدة ضغط صغيرة نسبياً تساوي تقريبا الضغط المبذول على شريحة خبز بواسطة طبقة رقيقة من الزبدة مثلاً.

مثال (٧)

احسب الضغط المبذول عند تطبيق قوة مقدارها (100 N) على مكبس مساحته الكلية (1 m^2)

الحل

$$P = \frac{100\ N}{1.0\ m^2} = 100\ N/m^2 = 100\ Pa$$

مثال (٨)

شخص كتلته 50.0 Kg، داس على مسمار غير مدبب مساحة رأسه تساوي ($1.0\ mm^2$) أ) احسب القوة التي يمارسها هذا الشخص على المسمار؟ (علماً بأن عجلة الجاذبية الأرضية تساوي $g = 9.81\ m/s^2$)

ب) احسب الضغط الممارس على المسمار.

الحل

أ) الشخص يمارس قوة مقدارها :

$$F = m\ (kg) \times g\ (m\ s^{-2})$$
$$F = (50\ kg) \times (9.81\ m/s^2) = 490\ kg.m/s^2 = 490\ N$$

ب) الضغط الممارس على المسمار :

$$P = \frac{F}{A} = \frac{490\ N}{1.0 \times 10^{-6}\ m^2} = 490\ 000\ 000\ Nm^{-2}(Pa) = 490\ \text{megapascals (MPa)}$$

وهذا الضغط أكثر من كاف لجعل المسمار يثقب الجلد.

وعند ضغط غاز داخل اسطوانة بمكبس فإنه يتم انتقاله بانتظام الى كافة الإتجاهات بحيث أن كل جدران الوعاء تتعرض لنفس مقدار الضغط

ومن الدلائل على ممارسة الغازات المحبوسة للضغط نفخ إطار السيارة. ففي معظم الحالات تنفخ الإطارات الأربعة ، التي تحمل السيارة، الى ضغط يعادل 200 kPa تقريباً.

س) علل: يصبح إطار السيارة مسطحاً عند حدوث تسرب للغاز.

ج) بسبب أن الغازات تتدفق من أماكن الضغط المرتفع الى أماكن الضغط المنخفض لذلك يحصل تدفق من داخل الإطار الى الجو.

الضغط الجوي Atmospheric Pressure

تعريف الضغط الجوي :

عبارة عن وزن الغلاف الجوي (عمود الهواء الممتد الى طبقات الجو العليا) مقسوماً على مساحة السطح الواقع تحت هذا الوزن.

$$\text{الضغط الجوي} = \frac{\text{وزن الغلاف الجوي}}{\text{مساحة السطح الواقع تحت هذا الوزن}}$$

وتعتمد القيم الفعلية للضغط الجوي تعتمد على الموقع (location) ، ودرجة الحرارة (temperature) والظروف الجوية (weather conditions).

والسؤال هل الضغط يعمل فقط للأسفل كما يمكن أن تستنتج من تعريفه؟

تخيل ماذا يحدث إذا كنت تمسك بقطعة ورق بشكل محكم (مشدودة) بين كلتا يديك فوق رأسك. ربما تتوقع أن الورقة ستنثني بسبب أن الضغط للهواء يعمل عليها، لكن هذا لا يحدث. والسبب أن الهواء مثل الماء، مائع (fluid)، وأن الضغط الممارس على جسم في مائع يأتي من جميع الجهات، فوق وأسفل كما يأتي من الشمال ومن اليمين. وعلى المستوى الجزيئي، فإن الضغط ينشأ بسبب التصادمات بين جزيئات الهواء وأي سطح يأتي معه على اتصال. وقيمة الضغط يحددها عدد الجزيئات المصطدمة وقوة اصطدامها، وحيث أن عدد الجزيئات الذي يرتطم بالورقة من الأعلى أو الأسفل متساوية لذلك تبقى الورقة مسطحة.

س) ما سبب اختلاف الضغط الجوي على سطح الأرض؟

يختلف الضغط الجوي تبعاً لـ :

أ) ارتفاع عمود الهواء، والذي يؤثر فيه علو المكان أو استوائه أو انخفاضه مثل : (سطح البحر، قيعان الأودية، قمم الجبال). **فكلما علا المكان قل الضغط الجوي** وكلما انخفض المكان زاد الضغط الجوي. فالضغط الجوي في مكة أعلى من الضغط الجوي في جدة والطائف لأنها أخفض منهما، والضغط الجوي في الطائف أقل من مكة وجدة لأنه أعلى منهما. بينما الضغط الجوي بجدة يساوي (1 atm) لأنها عند مستوى سطح البحر.

ومع ذلك فإن التفاوت في قيم الضغط الجوي يكون بسيطاً (في حدود 10 %) من مكان لآخر على سطح الأرض.

ب) **كمية الغاز في هذا العمود** والذي تؤثر فيها الحرارة حيث :

- تكون كمية الغاز في عمود الهواء كبيرة حينما تكون درجة الحرارة منخفضة.
- بينما تكون كمية الغاز في عمود الهواء صغيرة حينما تكون درجة الحرارة عالية.

فمثلاً لو كان لدينا مكانان كل منهما عند مستوى سطح البحر أحدهما في بريطانيا (الأكثر برودة) والآخر في السعودية (الأكثر حرارة) فإن الضغط في بريطانيا يكون أعلى منه في السعودية بسبب اختلاف درجة الحرارة.

س) ما سبب التفاوت البسيط (في حدود 10 %) في قيم الضغط الجوي من مكان لآخر على سطح الأرض؟

ج) سببه أن الفرق في وزن عمود الهواء من منطقة لأخرى ينحصر في حدود ضئيلة لأن :

- المادة المقاس وزنها هي هواء وكثافة الهواء منخفضة للغاية أي أن وزن الهواء أساساً خفيف.
- الفروق في الإرتفاعات بين المناطق المختلفة على سطح الأرض لا يمثل غالباً إلا جزءاً يسيراً من طول عمود الهواء الممتد فوق سطح الأرض.

الضغط القياسي Standard Pressure

الضغط القياسي :

هو مقدار الضغط الجوي المقاس عند سطح البحر، وعند درجة حرارة (0 ºC) ووجد أن مقداره يساوي ($101325\ N/m^2$) 101325 Pa (ضغط جوي واحد 1 atm).

تعريف الباسكال :

يعرف الباسكال بأنه الضغط الممارس بقوة قدرها (1N) ضد مساحة مقدارها واحد متر مربع ($1\ m^2$).

$$1Pa = \frac{1N}{1m^2} = \frac{1\ kg\ .\ m/s^2}{1m^2} = 1\ kg/m.s^2$$

$$\Rightarrow 1N = 1\ kg\ .\ m\ /\ s^2 \quad \text{where}\ \left(F = m(kg)\ .\ g(m/s^2)\right)$$

$$\Rightarrow 1Pa = 1\ kg\ /\ m\ .\ s^2$$

س) كيف ينشأ ضغط الغازات؟

ضغط الغازات هو المحصلة لما تحدثه جزيئات الغاز من اصطدامات ذات قوة معينة بالأجسام التي تعترضها كجدران الإناء الذي يحتويها.

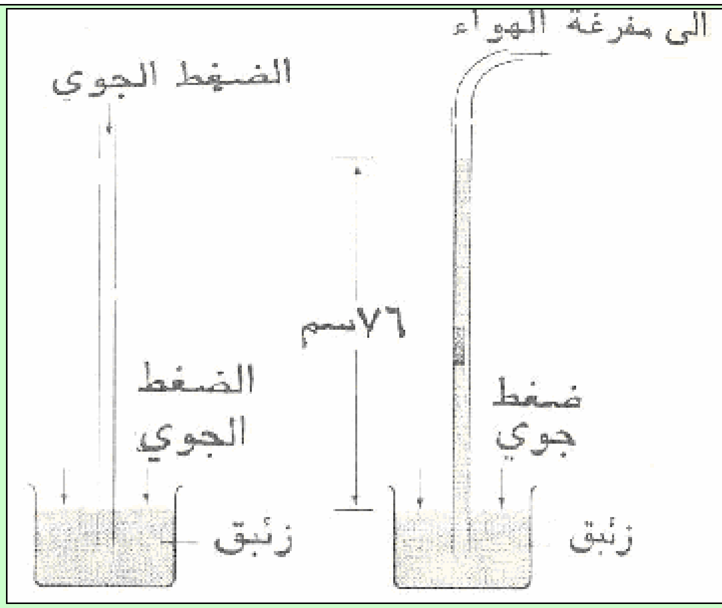
قياس الضغط الجوي باستخدام جهاز البارومتر

يحوي جو الأرض مزيجاً من الغازات التي تمارس ضغطاً يدعى الضغط الجوي، ويقاس بواسطة أداة تسمى البارومتر barometer وهو من اختراع العالم الإيطالي Torricelli. ويعتبر البارومتر الزئبقي ميزاناً يمكننا من قياس ضغط الهواء في الجو.

ويمكن عمل البارومتر بإحدى طريقتين :

الطريقة الأولى :

إذا وضعنا أنبوبة زجاجية رأسياً في كأس من الزئبق شكل (٨).



شكل ٨

فإن الغازات الموجودة في الجو المحيط بالأنبوبة تؤثر على السطح الكلي للزئبق في داخل الأنبوبة وخارجها. عندئذ فإن ارتفاعي الزئبق داخل الأنبوبة وخارجها يتساويان ويعتبر النظام حينئذ متزناً.

فإذا قمنا بتوصيل الأنبوبة بعد ذلك بمضخة تفريغ لتفريغها من الهواء يرتفع الزئبق داخلها. وذلك لأن **قوة الهواء الجوي المؤثرة على سطح الزئبق خارج الأنبوبة بقيت ثابتة بينما نقصت القوة المؤثرة داخلها**. وفي النهاية وعند تفريغ الأنبوبة تماماً من الهواء فإن مستوى الزئبق داخل الأنبوبة يرتفع حتى يصل الى حوالي (76 cm Hg). **عند ذلك يتساوى ضغط الهواء الجوي على سطح الزئبق مع الضغط الناتج عن عمود الزئبق على نفس السطح.** أي أن الضغطين متزنان ولا يمكن لعمود

الزئبق أن يرتفع أو ينخفض، **وبذلك فإننا بحساب ضغط عمود الزئبق نكون قد حسبنا الضغط الجوي**.

وضغط عمود الزئبق يساوي قوة هذا العمود مقسومة على المساحة التي تؤثر عليها هذه القوة. ولحساب هذه القوة نوجد حاصل ضرب كتلة عمود الزئبق في تسارع الجاذبية :

$$F = m\,a$$

أما الكتلة (m) فيمكن حسابها بمعرفة حجم عمود الزئبق وكثافته :

$$d = \frac{m}{V}$$

$$m = d\,.V$$

ولما كان عمود الزئبق على شكل أنبوبة أسطوانية فإن حجمه يساوي :

$$V = \pi\, r^2\, h$$

الحجم = ط × مربع نصف القطر × الإرتفاع

وبذلك فإن الكتلة تحسب :

$$m = d\,.V$$

$$m = d\,(\pi\, r^2 h)$$

وبالتالي :

$$F = m\,.\,a$$

$$F = \left[d \times \left(\pi\, r^2 h\right)\right] \times a$$

والمساحة التي تؤثر عليها هذه القوة هي مساحة قاعدة الأنبوبة الأسطوانية وتساوي :

$$A = \pi\, r^2$$

مساحة القاعدة = (ط نق٢)

وبالتعويض في المعادلة :

$$P = \frac{F}{A}$$

$$P = \frac{m\ g}{A}$$

$$P = \frac{(\pi r^2 h \times d)\ g}{\pi r^2}$$

$$P = h\ .\ d\ .\ g$$

ومن العلاقة :

$$P = \frac{m\ g}{A}$$

وبما أن تسارع الجاذبية (a) مقدار ثابت فإن الضغط يتناسب طردياً مع كتلة وحدة المساحة :

$$P\ \alpha\ \frac{m}{A}$$

لذلك فإننا أن نعبر عن الضغط بوحدات رطل / بوصة مربعة (lb/in^2)، أو كيلو جرام / متر مربع (kg/m^2)

وحيث أن كثافة الزئبق (d) وتسارع الجاذبية (g) كميتان ثابتتان فإن **الضغط يتناسب طردياً مع ارتفاع عمود الزئبق :**

$$P\ \alpha\ h$$

وهكذا فإننا يمكن أن نعبر عن وحدات الضغط ببوصة زئبق(inch Hg) أو سنتيمتر زئبق (cm Hg)أو مليمتر زئبق (mm Hg) . وقد اصطلح على أنه عند التعبير عن ارتفاع عمود الزئبق أن يعتبر الإرتفاع الذي يصل إليه العمود إذا كانت درجة حرارة الزئبق تساوي صفراً مئوياً، **لأن كثافة الزئبق وبالتالي ارتفاع العمود يعتمد على درجة حرارته.** وعند الضرورة يمكن حساب الضغط، باعتبار القوة المؤثرة على وحدة المساحة، من ارتفاع عمود الزئبق أو من حساب الأرطال المؤثرة على البوصة المربعة.

الطريقة الثانية لعمل البارومتر الزئبقي :

وهذه هي تجربة تورشيلي وتختلف عن الطريقة الأولى في أن الأنبوب الزجاجي في هذه المرة قبل تنكيسه في الحوض يملأ تماماً بالزئبق (وبالرغم من أن أي سائل غير الزئبق يصلح، إلا أن الزئبق له ميزة أنه لا يتطلب أنبوبة اختبار طويلة جداً). ويكون طول الأنبوب الزجاجي (البارومتر) (1 m) تقريباً (880 mm) ويكون مغلقاً من طرف واحد ومفتوح من الطرف الآخر.

الخطوات

- يملأ الأنبوب الزجاجي تماماً بالزئبق.
- ينكس الأنبوب (يقلب) بحذر (carefully inverted) داخل وعاء من الزئبق (حوض يحتوي على الزئبق) بحيث تغمر النهاية المفتوحة (بدون السماح للهواء بالدخول)، فنلاحظ أن بعض الزئبق يندفع للأسفل خارج الأنبوبة، ولكن الشيء الهام الذي نلاحظه هو أنه لا يندفع جميعه للخارج (لا ينسكب كله عند قلبه) ، وبالتالي فإن مستوى الزئبق في الأنبوبة الزجاجية ينخفض الى مستوى معين ثم يتوقف عن الإنخفاض محافظاً على ارتفاع معين (h) فوق الخزان (أنظر الأشكال ٩ الى ١٣).

عند هذا المستوى فإن ضغط الهواء على سطح الزئبق في الوعاء يساوي الجذب السفلي للزئبق في الأنبوب.

ومهما كان طول الأنبوبة ، فإن الفرق في الإرتفاع بين مستوى الزئبق داخل الأنبوبة وخارجها يكون دائماً هو نفسه. وتوضح حقيقة أن الزئبق لا يندفع كله خارج الأنبوبة أنه يجب أن يكون هناك ضغط واقع على سطح الزئبق في الوعاء، بحيث يكفي ليتحمل عمود الزئبق ، ولا يوجد شيء جوهري في الحيز الموجود فوق مستوى الزئبق في الأنبوبة، لأنه عند درجة حرارة الغرفة لا يتبخر الزئبق كثيراً. والى مدى كبير من التقريب فإن الحيز عبارة عن فراغ (يهبط الزئبق في الأنبوب الى مستوى

معين تاركاً وراءه فراغاً يسمى فراغ تورشيلي). لا يمارس أي ضغط على المستوى الأعلى للزئبق. ولذلك فإن الضغط عند قاع عمود الزئبق يعزى فقط الى وزن عمود الزئبق.

ومن المعلوم كخاصية عامة للسوائل، فإنه عند مستوى معين في السائل يكون الضغط ثابتاً.

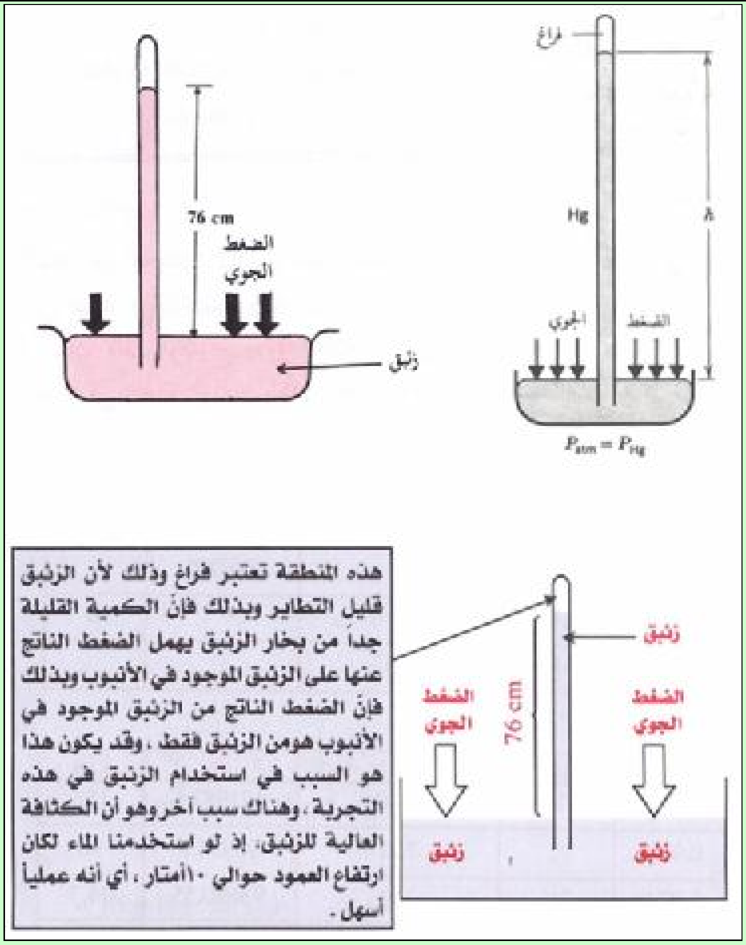
ويقاس ضغط الهواء وفقاً لارتفاع عمود الزئبق، المسافة العمودية بين السطح للزئبق في الوعاء المفتوح وتلك التي في الأنبوب المغلق **حيث أن الضغط الممارس بواسطة الضغط الجوي يساوي الضغط الممارس بواسطة عمود الزئبق.**

الضغط الناتج عن الزئبق في العمود P_{Hg} = ضغط الهواء الجوي على سطح الزئبق P_{atm}

ويكون ارتفاع عمود الزئبق عند مستوى سطح البحر ٧٦٠ ملم زئبق (760 mmHg)، أي أن وزن عمود الزئبق في هذه الحالة يتعادل مع ضغط الهواء الجوي.

وفي السنوات الحالية استخدمت الوحدة (تور) لتعبر عن الضغط وتعرف (1 torr = 1 mmHg)

ويتغير الضغط الجوي من يوم الى آخر، ومن ارتفاع الى آخر وتبعاً لذلك يتغير ارتفاع الزئبق في العمود لكن بشكل عام فإن الإرتفاع عند سطح البحر ودرجة حرارة (0 °C) هو بالضبط (760 mm Hg).



شكل٩: بارومتر لقياس الضغط حيث يبقى عمود الزئبق قائماً بالإرتفاع المحدد نتيجة للضغط الجوي الحادث على سطح الزئبق.

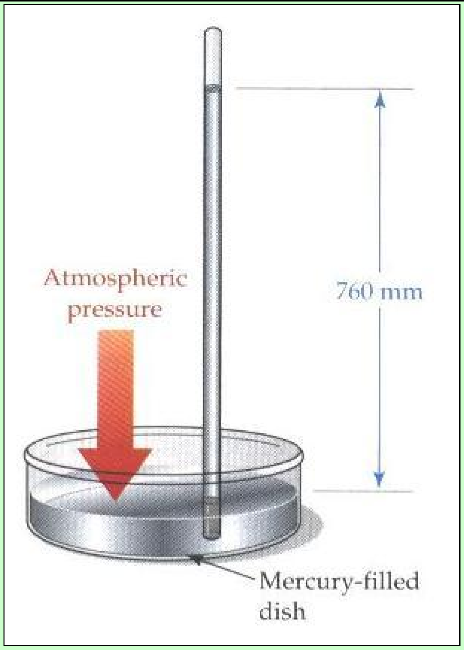


Fig. 10 : A mercury barometer is used to measure atmospheric pressure by determining the height of a mercury column supported in a sealed glass tube. The downward pressure of the mercury in the column is exactly balanced by the outside atmospheric pressure that presses down on the mercury in the dish and pushes it up the column.

Above the mercury in the tube is a vacuum. The column of mercury is supported by the atmospheric pressure.

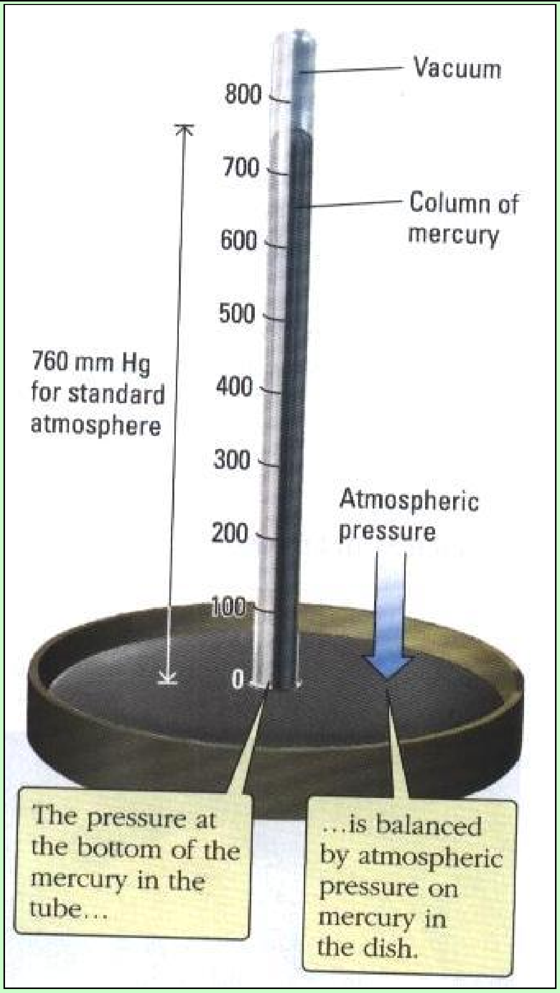


Fig. 11 : A Torricellian barometer

Schematic diagram of a closed-end barometer. At the level of the lower mercury surface, the pressure both in side and outside the tube must be equal to that of the atmosphere. There is no air inside the tube, so the pressure is exerted only by the mercury column h mm high. Hence, the atmospheric pressure must equal the pressure exerted by h mm Hg, or h torr.

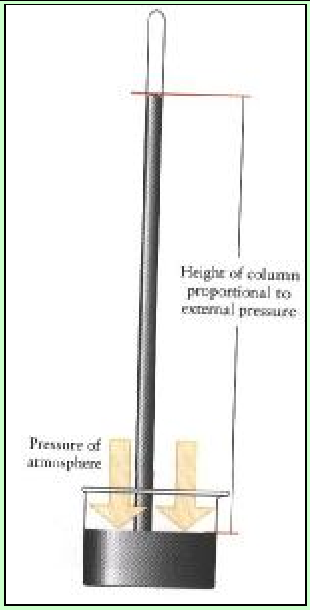


Fig. 12 : A barometer is used to measure the pressure of the atmosphere. The pressure of the atmosphere is balanced by the pressure exerted by the column of mercury. The height of the column is proportional to the pressure.

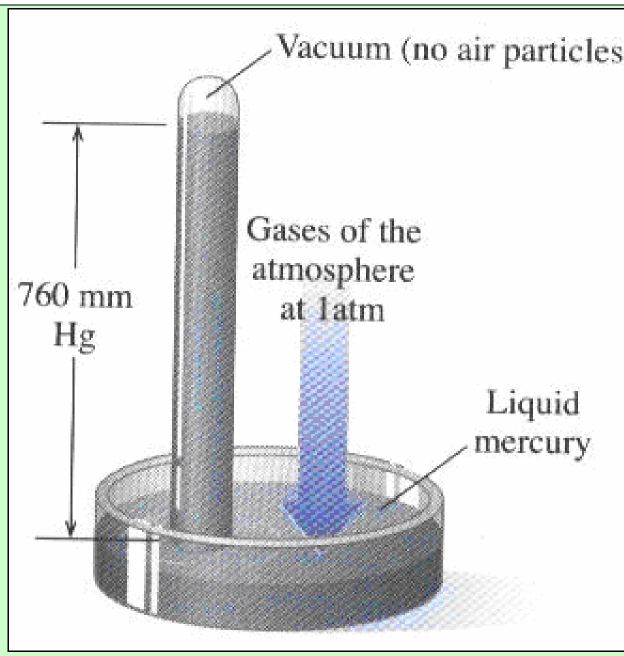


Fig. 13 : Torricelli's mercury barometer

وبمعرفة كثافة الزئبق (1.35951×10^4 kg/m^3) عند (0 °C) والتسارع بسبب الجاذبية ($a = 9.80665$ m/s^2) فإنه من الممكن حساب الضغط الممارس بواسطة عمود الزئبق ذو الإرتفاع (760 mm = 0.76 m) . لذلك، فإن ضغط قياسي واحد (1 atm) أو (760 mm Hg) يساوي (101325Pa) كما يلي :

$$P = h \,.\, d \,.\, g$$
$$P = (0.760\ \text{m}) \times (1.35951 \times 10^4\ \text{kg/m}^3) \times (9.80665\ \text{m/s}^2) = 101325\ \text{Pa}$$

وبالتالي :

$$1\ \text{atm} = 760\ \text{mm Hg} = 101325\ \text{Pa}$$

والضغط داخل وعاء غالباً ما يقاس باستخدام مانومتر مفتوح النهاية (open-end manometer) وهو جهاز بسيط يشابه من حيث المبدأ البارومتر الزئبقي وسنأخذه في موضع لاحق من هذا الفصل.

س) ما الذي يبقي عمود الزئبق في الأنبوب قائماً ؟

ج) بسبب قيام الهواء الجوي بالضغط على سطح الزئبق في الحوض داعماً بذلك عمود الزئبق ومبقياً إياه عند الطول المحدد.

والضغط خارج العمود البارومتري هو بسبب قوة الغازات في الجو (P_{atm}) المتجهة الى أسفل، وفي داخل الأنبوب ينتج الضغط عند المستوى المرجعي (كسطح خزان) بسبب الجذب الى الأسفل للجاذبية على الزئبق في العمود (P_{Hg}) وعندما يتساوى هذان الضغطان المتضادان تماماً ($P_{Hg} = P_{atm}$) **يبقى الزئبق في العمود ساكناً،** لذلك فالضغط الجوي مرتبط مباشرة بطول عمود الزئبق (h) في البارومتر، ولذلك يمكن التعبير عنه بوحدات مليمترات من الزئبق (mmHg) أو تور (torr).

ويكون **ارتفاع عمود الزئبق ثابت في المكان الواحد** أي يكون ذا طول محدد في المنطقة الواحدة (سواء المنطقة بحراً أو سهلاً أو جبلاً) وعند نفس درجة الحرارة.

وهذا يعني انه إذا اختلف المكان ارتفاعاً أو انخفاضاً (وبالتالي تتغير الجاذبية

الأرضية) أو اختلفت درجة الحرارة (وبالتالي تتغير الكثافة) فإن طول عمود الزئبق سيختلف وفقاً لاختلاف الضغط الخارجي.

ولا يعتمد هذا الطول لعمود الزئبق على **قطر وطول الأنبوب الزجاجي** ما دام هناك فراغ ظاهر فوق الزئبق، وهذا الحيز يكون عادة فراغاً حيث الضغط فيه يساوي صفراً $(P \approx 0)$

إلا أن طول عمود الزئبق(١) يتغير بتغير الضغط الجوي، فمثلاً عند اقتراب عاصفة ينخفض الضغط الجوي، ويصبح العمود لذلك أقصر. إذاً فارتفاع عمود الزئبق يعبر عن ما يعرف بالضغط البارومتري الذي نسمعه عن تنبؤات الطقس في الراديو والتليفزيون.

س) ما هو ارتفاع عمود الزئبق في الأنبوبة المنكسة عند سطح البحر وعند (0 °C)؟

ج) 76 cm = 760 mm

ولقد اتخذ هذا الطول كوحدة لقياس الضغط، فيقال إن الضغط الذي يجعل طول عمود الزئبق في البارومتر على ارتفاع (76 cm) هو 76 cmHg أو (760 mm Hg).

---

(١) يتغير طول عمود الزئبق، الذي يتم سنده بالضغط الجوي، مع كل من كثافة الزئبق (d) وجذب الجاذبية للزئبق في العمود. وبما أن الكثافة تتغير تبعاً لدرجة الحرارة، وجذب الجاذبية يتغير تبعاً للإرتفاع عن سطح الأرض، لذا ففي تعريف الضغط الجوي القياسي يصبح من الضروري تحديد درجة حرارة مرجعية (0 °C)، بالإضافة الى ارتفاع مرجعي عن سطح الأرض (سطح البحر).

البارومترات المعدنية

البارومترات المعدنية صممت لتلافي بعض عيوب البارومتر الزئبقي من حيث أن هذا البارومتر (الزئبقي) يحتوي على سائل وبالتالي يصعب نقله من مكان لآخر بسهولة. فالبارومتر المعدني يقيس الضغط الجوي بدون الحاجة الى سائل الزئبق، ويعطي كذلك قياسات أكثر دقة.

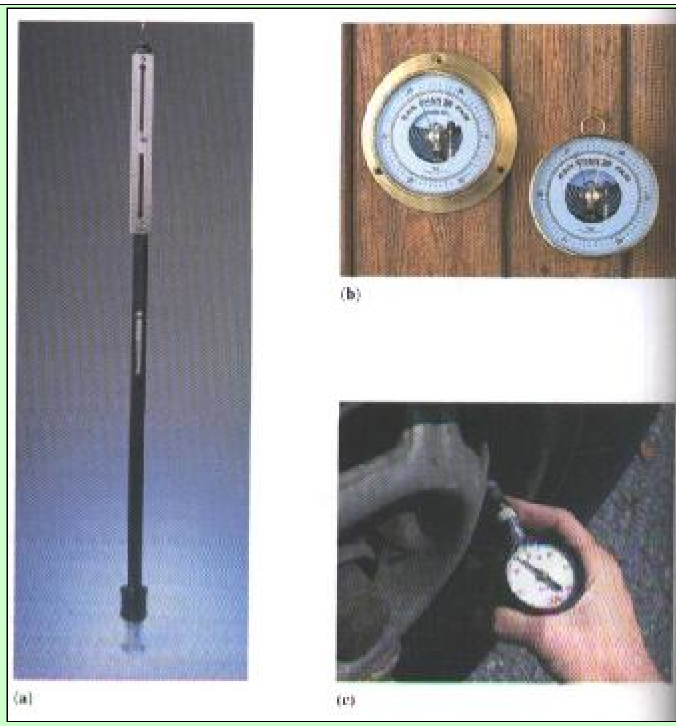


Fig. 14 : Some commercial pressure-measuring devices.
a) A commercial mercury barometer.
b) Portable barometers.
c) A tire gauge. This type kind of gauge registers "relative" pressure, that is, the difference between internal pressure and the external atmospheric pressure. For instance, when the gauge reads 30 psi (pounds per square inch), the total gas pressure in the tire is 30 psi + 1 atm, or about 40 psi.

الضغط الجوي القياسي Standard Atmosphere (atm)

الضغط الجوي القياسي هو الضغط الذي يسند (يدعم - يحمل) عموداً من الزئبق طوله (760 mm) تم قياسه في درجة حرارة (0 ºC) **عند سطح البحر**(١).

ويشار الى جو قياسي (Standard Atmosphere) بالتعبير (1 atm). وسوف نستعمل الجو القياسي (1 atm) كوحدتنا الأساسية للضغط. ولكن نظراً لأننا غالباً ما نقيس الضغط الجوي بواسطة بارومتر زئبقي، فإنه من الضروري أن نتذكر بأن (760 mm) من الزئبق تساوي جواً قياسياً واحداً.

وكما أن الضغط الجوي يتأثر بالأعاصير (يتأثر بظروف الجو) فإنه يتفاوت بتفاوت الارتفاع عن مستوى سطح البحر، حيث ينخفض في الارتفاعات العالية ويرتفع في المناطق المنخفضة عن مستوى سطح البحر.

وبالرغم من أن البارومترات المستخدمة في المختبر معبرة بوحدات مليمترات زئبق (mmHg = torr) فإن وحدات (SI) للضغط (وهي الباسكال) تبقى أسهل وذلك لعلاقتها المباشرة بأبعاد القوة ووحدة المساحة (N/m^2) ، إلا أن الضغط الجوي القياسي (atm) يبقى مرجعاً سهلاً للضغط في **الثيرموديناميكا الكيميائية**.

ويمكن استبدال الزئبق بسائل آخر مثل الماء، ونظراً لأن كثافة الماء ($d(H_2O) = 1\ g/cm^3$) أقل من كثافة الزئبق ($d(Hg) = 13.6\ g/cm^3$) فإن طول عمود الماء سيكون أكبر بكثير من عمود الزئبق (انظر المثال ٩).

---

(١) إذا اعتبرنا أن الضغط عبارة عن وزن لكل وحدة مساحة، فإنه يمكننا أن نرى لماذا يكون من الضروري تخصيص كلاً من (0 C) ومستوى سطح البحر عند تعريف الجو القياسي. إذ تتغير كثافة سائل الزئبق بتغير درجة الحرارة . وبذلك فإن وزن عمود Hg ارتفاعه (760 mm) ذي مساحة مقطع ثابتة، تتغير بتغير درجة الحرارة، ومن ثم فإن درجة الحرارة يجب أن تكون مخصصة. وبالمثل، فإن القوة الناتجة عن الجاذبية الأرضية، تتغير بسيطاً بتغير الإرتفاع، ولهذا السبب فإن وزن العمود Hg يتغير عندما ينقل بعيداً عن مستوى سطح البحر.

مثال (٩)

إذا كان الماء هو السائل المستخدم في بارومتر، فإذا علمت أن طول عمود الزئبق عند ضغط جوي واحد هو (76 cmHg)، فكم سيكون طول عمود الماء (h) إذا كان الضغط الجوي يساوي (1 atm). علماً بأن كثافة الزئبق تساوي ($13.6\ g/cm^3$) (وبصورة أدق $13.5951 g/cm^3$) وكثافة الماء تساوي ($1\ g/cm^3$).

الحل

كثافة الزئبق تعادل (13.6) ضعف كثافة (H_2O) وهذا يعني أنه حتى يكون لدينا كتل متساوية من الزئبق والماء، فإن حجم الماء يجب أن يكون 13.6 مرة أكبر من حجم الزئبق :

$$m_{H_2O} = m_{Hg}$$
$$(d\,.V)_{H_2O} = (d.V)_{Hg}$$
$$\left(1\ g\ cm^{-3}\right)\ V_{H_2O} = \left(13.6\ g\ cm^{-3}\right)\ V_{Hg}$$
$$V_{H_2O} = \left(\frac{13.6\ g\ cm^{-3}}{1\ g\ cm^{-3}}\right) V_{Hg}$$
$$V_{H_2O} = 13.6\ V_{Hg}$$

وبما أننا نقارن أعمدة لها نفس القطر، فعمود الماء يجب أن يكون (13.6) مرة أطول من عمود الزئبق (Hg) حتى يحتوي عل (13.6) ضعف الحجم

وبذلك :

$$1\ mmHg \ \approx\ 13.6\ mmH_2O$$
$$1\ atm \approx 760\ mmHg\left(\frac{13.6\ mmH_2O}{1.00\ mmHg}\right) = 10336\ mmH_2O = 10.336\ m$$

طريقة أخرى للحل :

ينشأ الفرق في طول عمودي الماء والزئبق من الفرق في كثافتهما :

$$\text{Length of } H_2O \text{ clumn} = \text{Length of Hg column} \times \left(\frac{d_{Hg}}{d_{H_2O}}\right)$$

$$\text{Length of } H_2O \text{ clumn} = 76 \text{ cm} \times \left(\frac{13.6 \text{ g/cm}^3}{1.0 \text{ g/cm}^3}\right) = 1030 \text{ cm}$$

$$\text{Length of } H_2O \text{ clumn} = 10.3 \text{ m}$$

استنتاجات من المثال (٩) السابق :

١) كلما زادت كثافة السائل المسنود في العمود بواسطة ضغط خارجي ما، نقص طول عمود السائل.

٢) الحسابات في المثال (٦) السابق بأن هناك حدوداً لعمق الآبار التي تستخدم فيها مضخات شفط الهواء حيث أن الهواء داخل أنابيبها فقط هو الذي يسحب الأمر الذي يعني أن الماء يدفع الى أعلى بواسطة الضغط الجوي. بما أن هذه العملية تعتمد كلياً على الضغط الجوي فإنه لا يمكن استخراج أي مياه من عمق أكثر من (10.3 m) تحت سطح الأرض. وحينئذ يجب استخدام الطلمبات ذات المحركات لاستخراج أي مياه من أعماق أكثر.

قياس ضغوط الغازات المحصورة

"قياس ضغط الغازات داخل نظام مغلق"

Measuring Pressures of Trapped Gases

في كثير من الحالات يكون من المهم معرفة ضغط غاز ما في نظام مغلق تنتج فيه غازات من خلال تفاعلات مثلاً، وفي هذه الحالة فإن الضغط للغاز داخل هذا النظام يقاس بجهاز يسمى المانومتر (Manometer).

وهناك نوعان من المانومتر، نوع مفتوح الطرف ، ونوع مغلق الطرف.

أ) المانومتر المفتوح الطرف

جهاز لقياس ضغط الغازات في المعمل ويتكون من أنبوب زجاجي شبه مملوء بسائل ما مثل الزئبق، على شكل حرف (U-tube) مفتوح من طرف واحد (ذراع مفتوحة لضغط الهواء الجوي) (الأشكال ١٥ إلى ١٧). وموصول من الطرف الآخر بقارورة زجاجية (وعاء الغاز- النظام) يمكن فصلها وملؤها بالغاز المراد قياس ضغطه ثم وصلها مرة أخرى بالأنبوب وغلقها بصمام يفصل بينهما بحيث يمكن التحكم فيه بالفتح والإغلاق.

وللحصول على ضغط الغاز في هذا النظام (P_{gas}) يتم بمقارنة الضغطين الممارسين في كلا الذراعين عند المستوى المرجعي (h_0) والذي تم اختياره على أنه ارتفاع العمود الأقصر. فالضغط الممارس على العمود الأيسر، عندما تكون $\left(P_{gas} > P_{atm}\right)$ هو ببساطة (P_{gas})، بينما على نفس المستوى في الذراع اليمنى يكون الضغط عبارة عن الضغط الجوي (P_{atm}) زائداً الضغط الممارس من قبل عمود الزئبق الذي يرتفع فوق السطح المرجعي (P_{Hg}).

- عندما يكون ضغط الغاز(P_{gas}) مساوياً للضغط الجوي(P_{atm}) يكون مستوى الزئبق على جانبي الأنبوبة متساوياً ($P_{gas} = P_{atm}$) أي أن ($\Delta h = 0$) (شكل ١٥ أ) .

$$P_{gas} = P_{atm} + P_{Hg}$$
$$P_{gas} = P_{atm} + \Delta h$$
$$P_{gas} = 76\ cmHg + 0$$
$$P_{gas} = 76\ cmHg$$

أما إذا كان ضغط الغاز مختلفاً عن الضغط الجوي فإن ارتفاع الزئبق في الجانبين يكون مختلفاً. والفرق في ارتفاع الزئبق $(\Delta h = h_1 - h_2)$ يمثل الفرق بين ضغط الغاز والضغط الجوي.

- فإذا كان ضغط الغاز (P_{gas}) أعلى من الضغط الجوي (P_{atm}) فإن السائل في الذراع المفتوح للهواء الجوي يكون مستواه أعلى من الذراع الأخرى المتصلة بالغاز $(P_{gas} > P_{atm})$ (شكل ١٦ ب). (فسيجبر الزئبق في الذراع اليسرى على الإتجاه إلى أسفل مسبباً ارتفاع الزئبق في الذراع اليمنى (شكل ١٦ ب) وبالتالي فإن الفرق في ارتفاع الزئبق في الجانبين $(\Delta h = h_1 - h_2)$ يضاف إلى قيمة الضغط الجوي للحصول على ضغط الغاز.

$$P_{gas} = P_{atm} + P_{Hg}$$
$$P_{gas} = P_{atm} + \Delta h$$
$$P_{gas} = 76\ cmHg + \Delta h$$

ويقاس الضغط الجوي (P_{atm}) بالبارومتر. أما (P_{Hg}) فهو عبارة عن الفرق بين ارتفاعي عمودي الزئبق (Δh).

- أما إذا كان ضغط الغاز (P_{gas}) أقل من الضغط الجوي (P_{atm}) فإن مستوى السائل (الزئبق) في الذراع المتصلة بالغاز يكون أعلى من مستواه في الذراع الأخرى المتصلة بالهواء الجوي : $(P_{gas} < P_{atm})$ (شكل ١٦ ج) ، وبالتالي يطرح هذا الفرق في الإرتفاع من قيمة الضغط الجوي للحصول على ضغط الغاز.

$$P_{gas} = P_{atm} - P_{Hg}$$
$$P_{gas} = P_{atm} - \Delta h$$
$$P_{gas} = 76\ cmHg - \Delta h$$

لذلك عندما يكون P_{gas} أقل من P_{atm} يتم حساب ضغط الغاز في الجهاز عن طريق طرح الفارق بين ارتفاعي العمودين من الضغط الجوي.

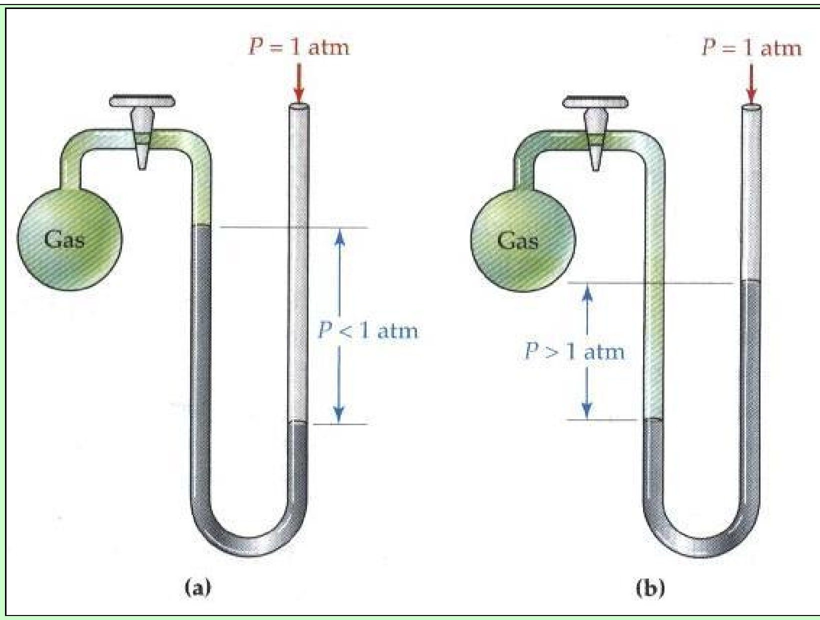
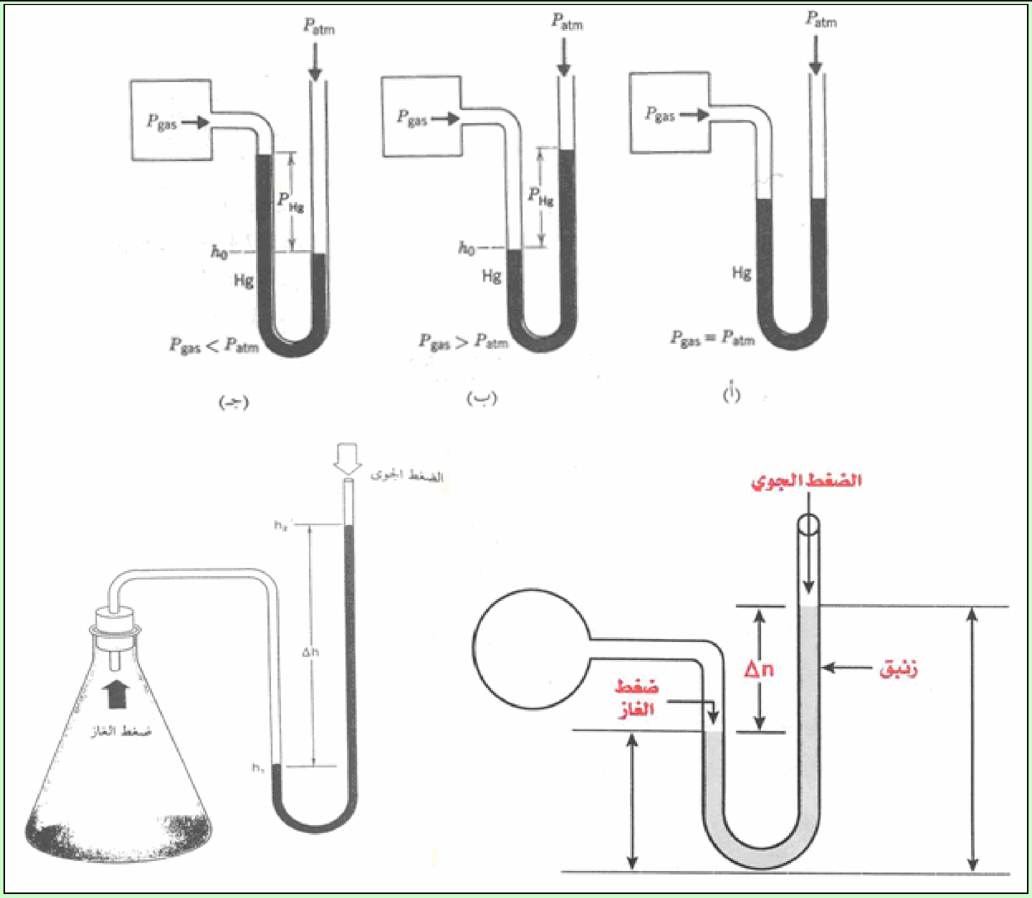


Fig. 15 : Open-end manometers for measuring pressure in a gas-filled bulb.
In (a), the pressure in the bulb is lower than atmospheric, so the mercury level is higher, in the arm open to the bulb (gas pressure is less than atmospheric pressure)
in (b), the pressure in the bulb is higher than atmospheric, so the mercury level is higher in the arm open to the atmosphere (gas pressure is greater than atmospheric pressure).


P_{atm}
P_{gas}
P_{Hg}
h_0
Hg
$P_{gas} < P_{atm}$
$P_{gas} > P_{atm}$
$P_{gas} = P_{atm}$
(جـ)
(ب)
(أ)
الضغط الجوي
ضغط الغاز
Δh
الضغط الجوي
Δn
زئبق
ضغط الغاز

شكل ١٦

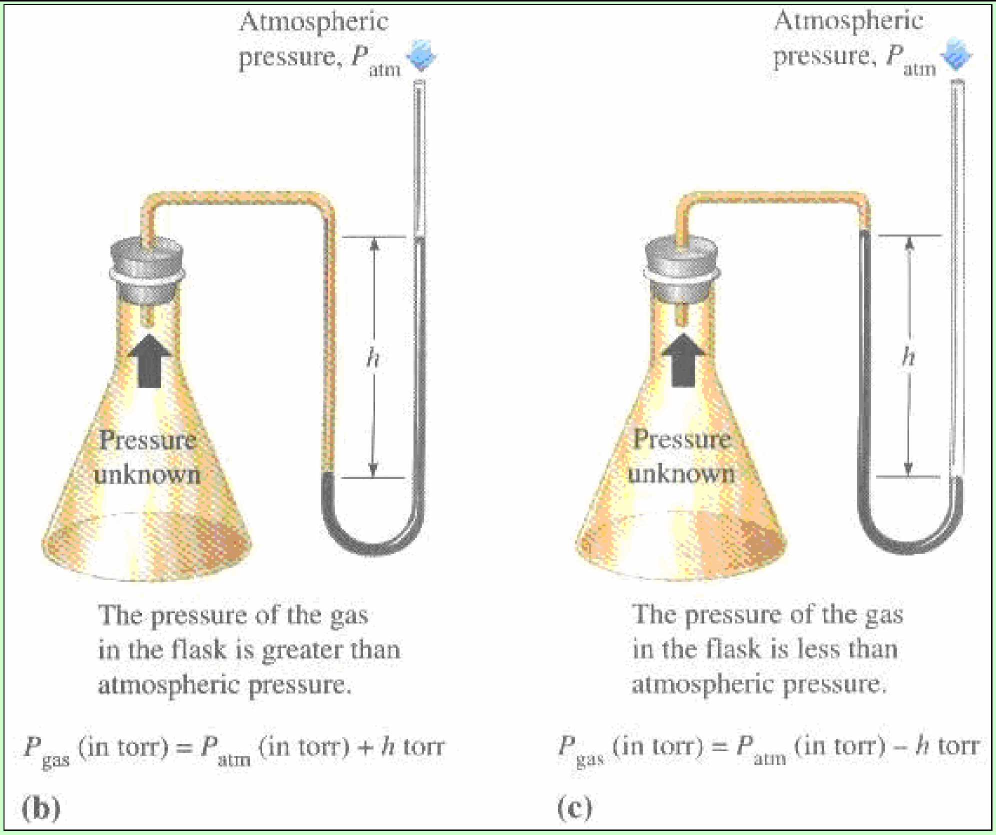


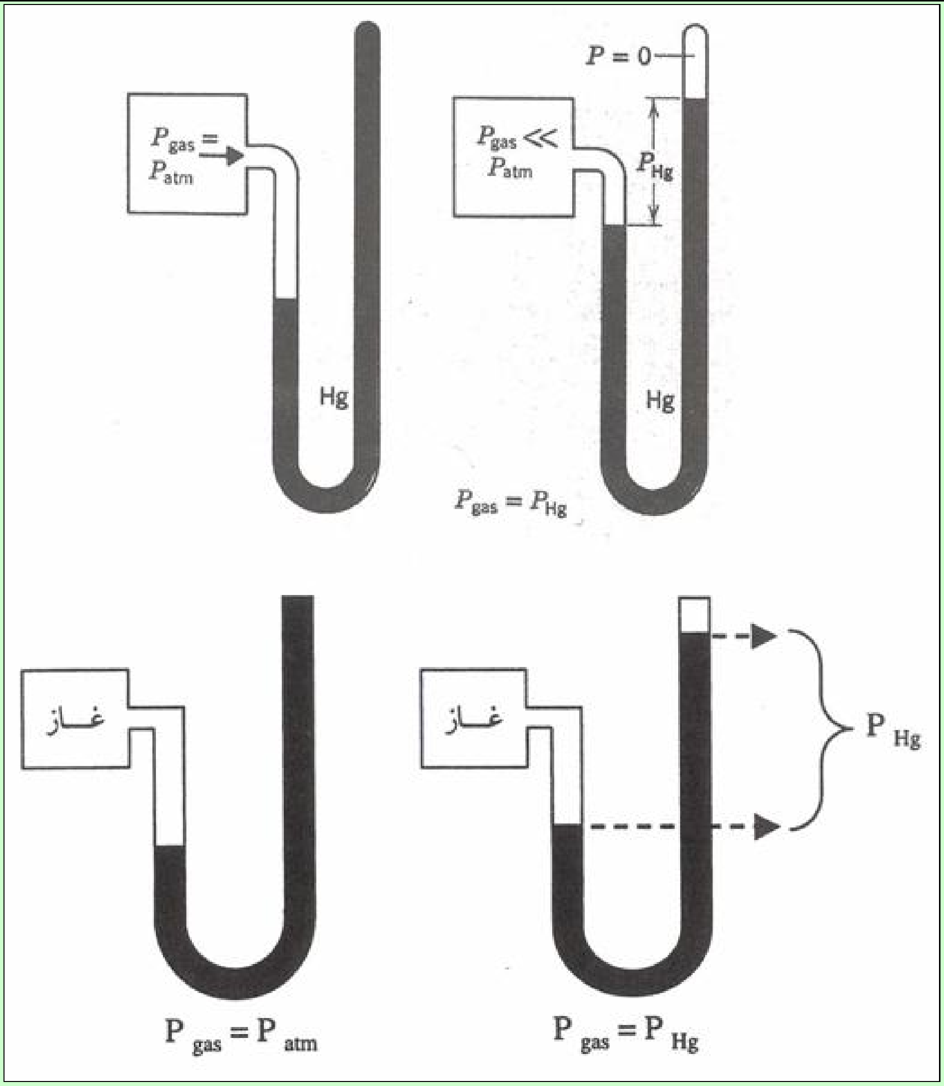
Fig. 17 :
b) The two-arm mercury barometer is called a manometer. In this sample, the pressure of the gas inside the flask is greater than the external atmospheric pressure. At the level of the lower mercury surface, the total pressure on the mercury in the left arm must equal the total pressure on the mercury in the right arm. The pressure exerted by the gas is equal to the external pressure plus the pressure exerted by the mercury column of height h mm, or P_{gas} (in torr) = P_{atm} (in torr) + h torr.
c) When the gas pressure measured by the manometer is less than the external atmospheric pressure, the pressure exerted by the atmosphere is equal to the gas pressure plus the pressure exerted by the mercury column, or $P_{atm} = P_{gas} + h$. We can rearrange this to write P_{gas} (in torr) = P_{atm} (in torr) – h (torr).

المانومتر المغلق النهاية
Closed- End Manometer

يستعمل عادة، مانومتر مغلق النهاية في قياس الضغوط المنخفضة لغازات (عادة أقل بكثير من الضغط الجوي). ويتألف هذا المانومتر من أنبوب على شكل حرف (U) إحدى ذراعيه مغلقة والأخرى موصولة بالجهاز كما هو مبين بالشكل (١٨).

- وعندما يكون ضغط الغاز في الجهاز مساوياً للضغط الجوي (P_{atm}) يكون الذراع الأيمن ممتلئاً تماماً، بينما يكون الذراع الأيسر ممتلئاً جزئياً فقط.

- وإذا انخفض ضغط الغاز في الجهاز فسيزداد المستوى في الذراع الأيسر، مما يسبب نقصان المستوى في الذراع الأيمن. وعند المستوى المرجعي، فإن الضغط الممارس على الذراع اليسرى يساوي P_{gas} بينما الضغط على الذراع اليمنى هو P_{Hg} (الحيز فوق الزئبق فراغ). وعندما يصبح العمودان ثابتين، $P_{gas} = P_{Hg}$ ، يتم إيجاد الضغط الممارس من قبل الغاز ببساطة على شكل الفارق في ارتفاع السائل في ذراعي المانومتر.


P = 0
$P_{gas} = P_{atm}$
$P_{gas} \ll P_{atm}$
P_{Hg}
Hg
Hg
$P_{gas} = P_{Hg}$
غـــاز
غـــاز
P_{Hg}
$P_{gas} = P_{atm}$
$P_{gas} = P_{Hg}$

شكل ١٨

طرق دراسة الغازات

الطريقة الأولى : الطريقة التجريبية
Experimental Method

سلوك الغازات تحت الظروف العادية
The Behaviour of Gases Under Ordinary Conditions

الغاز المثالي (Ideal Gas) والغاز الحقيقي (Real Gas)

هناك تعريفان هامان للغاز هما الغاز المثالي والغاز الحقيقي

الغاز المثالي (Ideal Gas):

الغاز المثالي نموذج افتراضي للغاز (لا يتواجد حقيقة في الطبيعة) يتبع مجموعة من القوانين عند كل الظروف من الضغط ودرجة الحرارة. ولقد افترض فيه **أن حجم جزيئاته وقوى التجاذب بينها كميات مهملة**.

الغاز الحقيقي (Real Gas):

هو الغاز الموجود فعلاً في الواقع (في الطبيعة)، ويتبع قوانين الغاز المثالي **عند الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة العالية فقط،** لكنه يبدأ في الحيود عن تلك القوانين عند الضغوط المرتفعة ودرجات الحرارة المنخفضة.

قوانين الغازات

The Gas Law

تعتبر قوانين الغازات خلاصات مفيدة جداً لنتائج عدد لا يحصى من التجارب التي أجريت خلال قرون عديدة على الخواص الفيزيائية للغازات. ولقد لعبت هذه القوانين دوراً بارزاً في تطور أفكار عديدة في الكيمياء.

يمكن شرح العلاقة الرياضية بين ضغط الغاز ودرجة حرارته وحجمه ، بقوانين رياضية مبسطة عديدة، **مبنية على تجارب تعتمد على الخواص المرئية للغازات.** ولكن فيما بعد وفي نفس هذا الفصل سنجد أن لهذه القوانين أساساً يتفق مع الخواص المجهرية والجزيئية للغازات.

أول القياسات المعول عليها لخواص الغازات عملت بواسطة العالم الأيرلندي روبرت بويل (Anglo-Irish Scientist Robert Boyle) في القرن السابع عشر الميلادي.

وبعد أكثر من قرن لا حق، اهتم عالمان فرنسيان هما تشارلز وغاي لوساك (Jacques Charles and Joseph-Louis Gay-Lussac) بالغازات المستخدمة في رياضة المنطاد (Ballooning). ولتحسين أداءها ، قاسا كيف تؤثر الحرارة في ضغط الغاز وحجمه وكثافته، وأثناء ذلك اكتشفا قوانين غازات إضافية.

ولقد وجد أن **جميع الغازات في درجات الحرارة العالية وعند الضغوط المنخفضة** تخضع لثلاثة قوانين بسيطة. وتربط هذه القوانين العلاقة بين حجم الغاز (V) ودرجة الحرارة (T) والضغط (P). **ويسمى الغاز الذي يخضع لهذه القوانين بالغاز المثالي أو الغاز الكامل.** وتطبق هذه القوانين فقط على الغازات التي لا تعاني أي تغيير كيميائي نتيجة لتغير الحرارة أو الضغط. ويشذ عن هذه القاعدة غاز (NO_2) الذي يتحد كل جزيئين منه مع بعضهما ليكون N_2O_4 نتيجة لزيادة الضغوط أو خفض درجات الحرارة.

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

أولاً : العلاقة بين الضغط والحجم - قانون بويل

P-V Relationship: Boyle's Law (1662)

اعتماد حجم الغاز على الضغط

The Dependence of the Volume of a Gas on Pressure : Boyle's Law

تعتبر قابلية الغازات للإنضغاط (الإنضغاطية) الى حد كبير، خاصية مميزة لها. ويكون هذا السلوك مجملاً في قانون بويل (1662). ففي الجزء الأخير من القرن التاسع عشر الميلادي، أجرى العالمان الإنجليزيان (الأيرلندي روبرت بويل Irish Scientist Robert Boyle (١٦٢٧ – ١٦٩١م) وزميله روبرت هوك Robert Hook (١٦٣٥ – ١٧١٣ م) عدة تجارب باستخدام مضخة هوائية أدت في النهاية الى **اكتشاف علاقة بسيطة بين الضغط والحجم**. وكانت تلك التجارب لبويل وصديقه هوك أول التجارب لاختبار العلاقة بين الحجم والضغط للغازات.

ولقد استخدم بويل أنبوباً على شكل حرف (J) به بعض الغاز المحصور (الأشكال ١٩- ٢٣)، وقام بإضافة كمية صغيرة من الزئبق من خلال الطرف المفتوح للأنبوبة (النهاية المفتوحة للأنبوب - الطرف الأطول) لإزاحة كمية من الهواء في النهاية المغلقة (حجز كمية محدودة من الهواء) فقام الزئبق بالضغط على الغاز ليصبح حجم الغاز ذا قيمة معينة، وعندما ضاعف كمية الزئبق (أي ضاعف الضغط) قل حجم الهواء المحصور قل الى النصف.

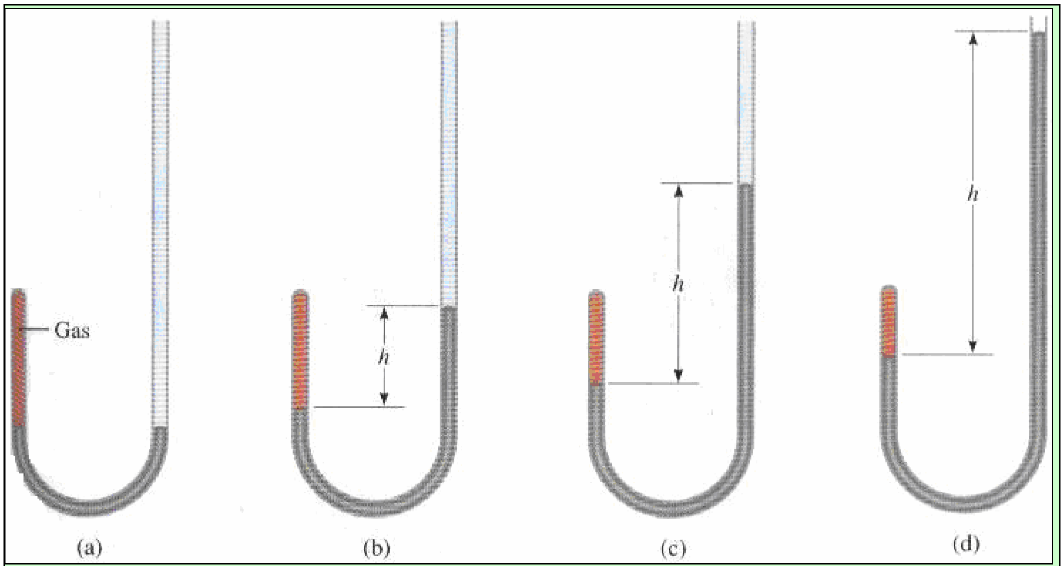
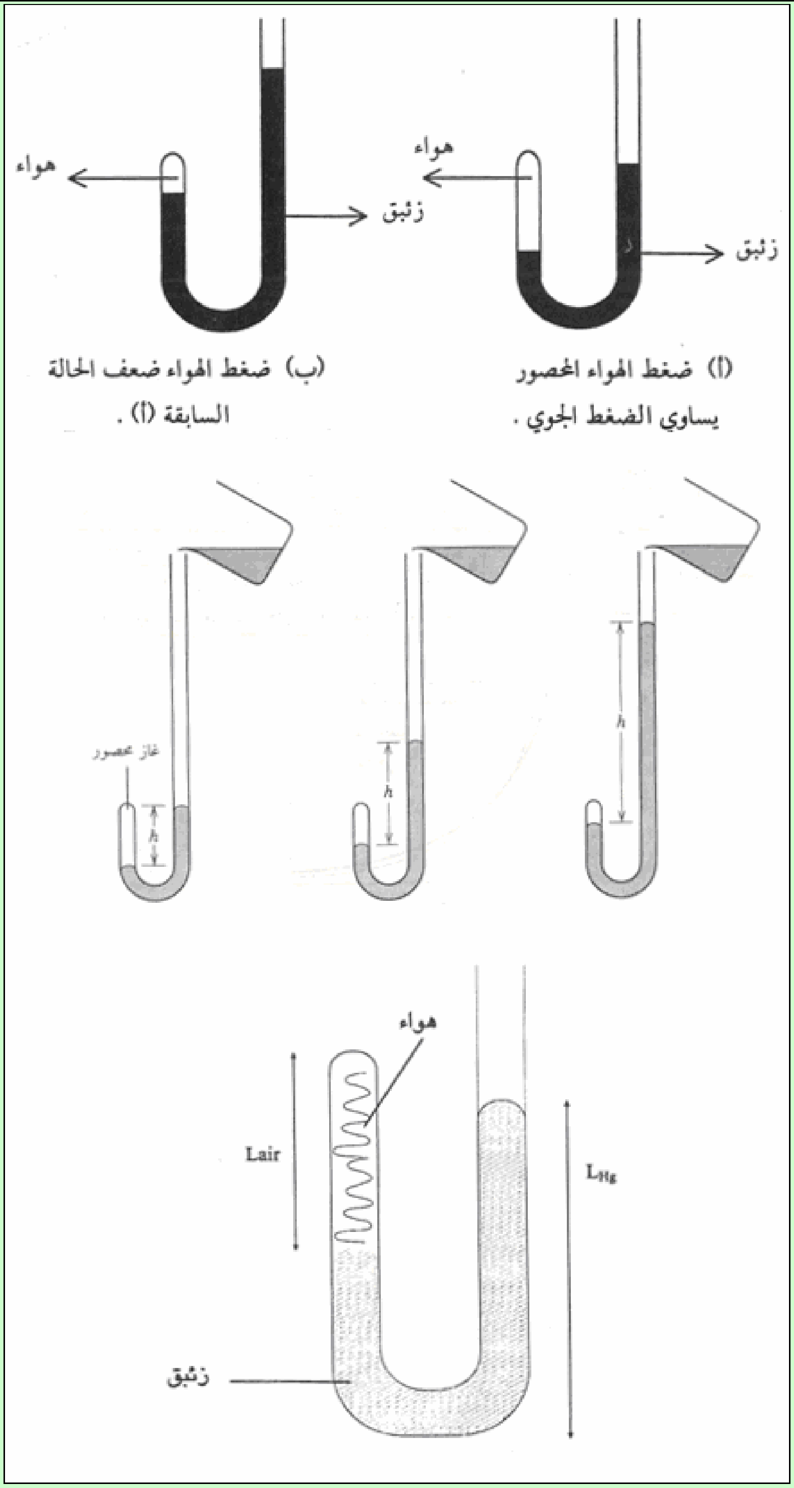


Fig. 19 : A apparatus for studying the relationship between pressure and volume of a gas.
In (a) the pressure of the gas is equal to the atmospheric pressure. The pressure exerted on the gas increases from (a) to (d) as mercury is added, and the volume of the gas decrease, as predicted by Boyle's law. The extra pressure exerted on the gas is shown by the difference in the mercury levels (h mm Hg). The temperature of the gas is kept constant.

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي



شكل ٢٠

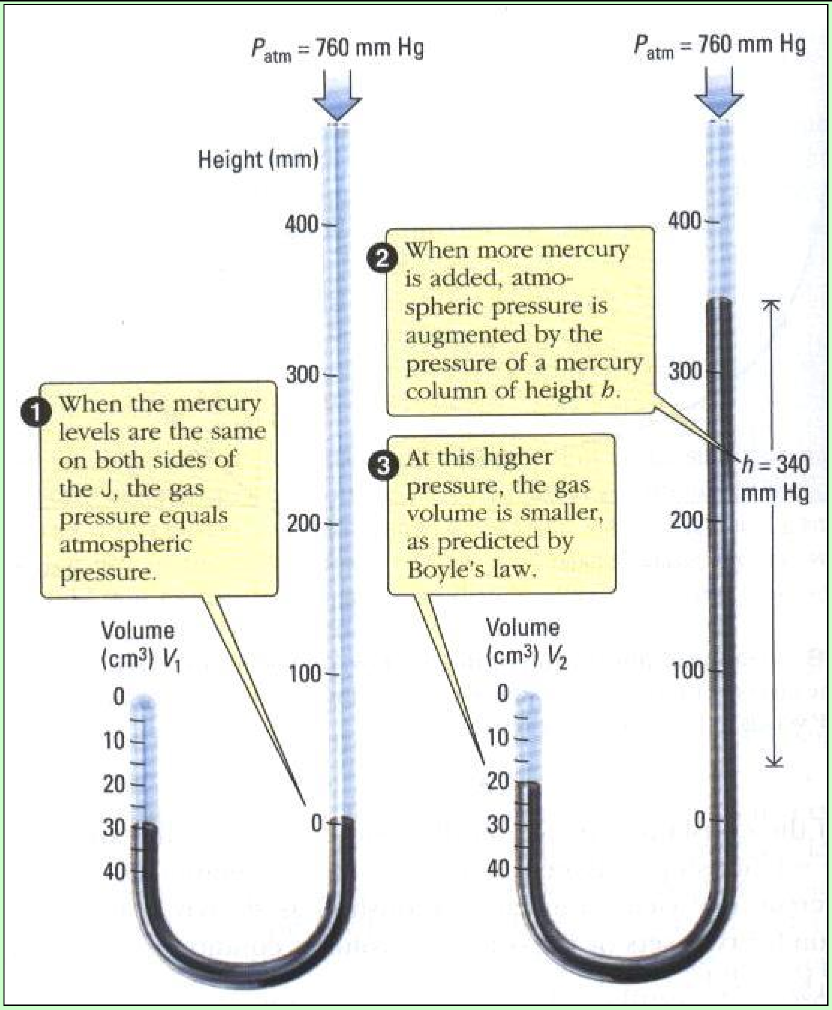


Fig. 21 : Boyle's law. Boyle's experiment showing the compressibility of gases

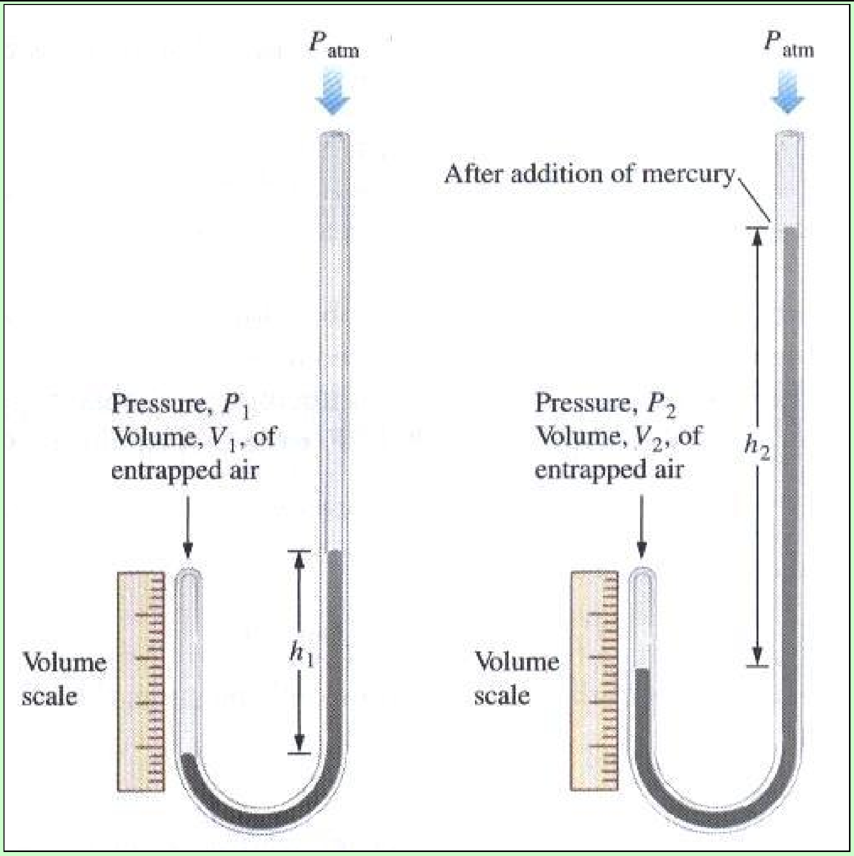


Fig. 22 : A representation of Boyle's experiment. A sample of air is trapped in a tube in such a way that the pressure on the air can be changed and the volume of the air measured. Patm is the atmospheric pressure, measured with a barometer . $P_1 = h_1 + P_{atm}$

ويظهر الشكل (١٩ أ) بأن الضغط الذي يتكون من وجود الغاز يساوي الضغط الجوي، أما الشكل (١٩ ب، ١٩ج ، ١٩ د) فيظهر الزيادة في الضغط بسبب إضافة الزئبق وعدم تساوي المستويين الأمر الذي ينتج عنهما نقصان في حجم الغاز. وعلى العكس من ذلك تماماً نجد أنه إذا نقص الزئبق فإن حجم الغاز يزيد.

وقد تمكن بويل من قياس حجم الهواء المحجوز المقابل لإضافة كميات مختلفة من الزئبق من خلال الطرف المفتوح.

ومن الناحية الوصفية يتضح مباشرة أنه عندما يزداد الضغط المسلط على الهواء ينقص حجمه. وتشجع مثل هذه النتائج المرء على البحث فيما إذا كانت هناك علاقة كمية بسيطة بين الضغط P والحجم V

ومن الجدول (١٠) يمكن ملاحظة أن **ضغط الغاز يتناسب عكسياً مع حجمه** فإذا ضوعف الضغط، فإن الحجم يصبح نصف ما كان عليه.

ومما سبق فإنه يتبين أن **حجم الهواء يتناسب عكسياً مع الضغط الواقع عليه**، ولقد أوضحت التجارب العديدة اللاحقة أن **هذه العلاقة تتطلب أن تظل درجة الحرارة ثابتة**، كما اتضح أن كثيراً من الغازات – بالإضافة الى الهواء – تتبع بدقة هذا السلوك.

جدول ١٠ : العلاقة بين الضغط والحجم "قانون بويل"

PV (mmHg. L)	V(L)	P(mm. Hg)
الضغط (mm Hg) x الحجم (L)	الحجم V (L)	الضغط الجوي P (mmHg)
1.09×10^3	1.5	724
1.16×10^3	1.33	869
1.16×10^3	1.22	951
1.2×10^3	0.94	1230
1.2×10^3	0.61	1893
1.1×10^3	0.51	2250

ويبين الشكلان (٢٣، ٢٤) عينة من غاز محبوسة في اسطوانة لها مكبس متحرك. وعندما يزداد الوزن المؤثر على المكبس الى الضعف، فإن الضغط الواقع على الغاز، يصبح الضعف، وينكمش حجم الغاز الى نصف حجمه الأصلي.

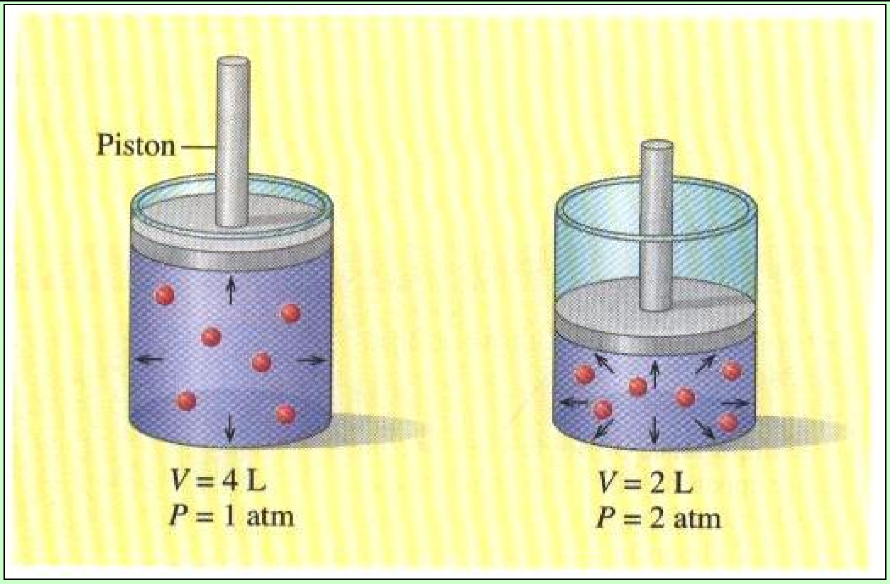


Fig. 23 : Boyle's law: As volume decreases, gas molecules become more crowded, which causes the pressure to increase. Pressure and volume are inversely related

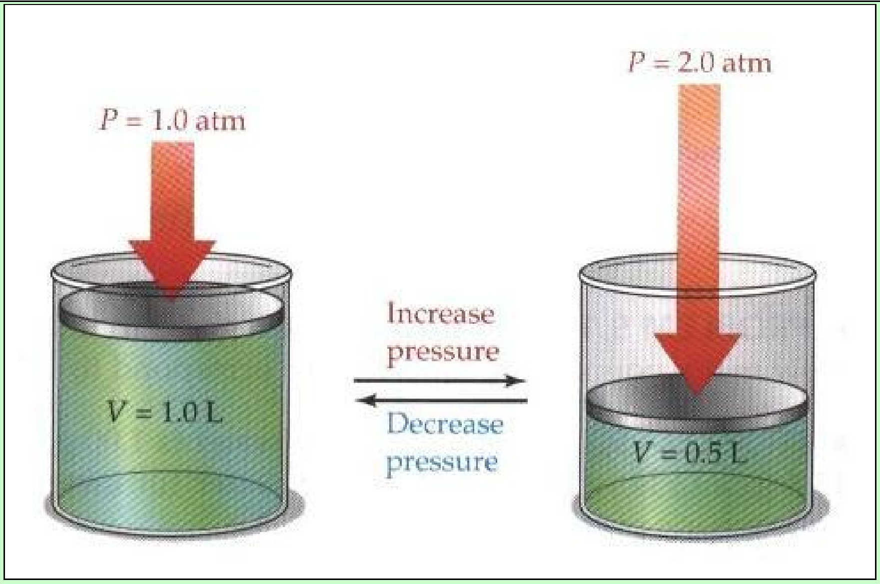


Fig. 24 : Boyle's law.
At constant n and T, the volume of an ideal gas decreases proportionately as its pressure increases. If the pressure is doubled, the volume is halved. If the pressure is halved, the volume is doubled.

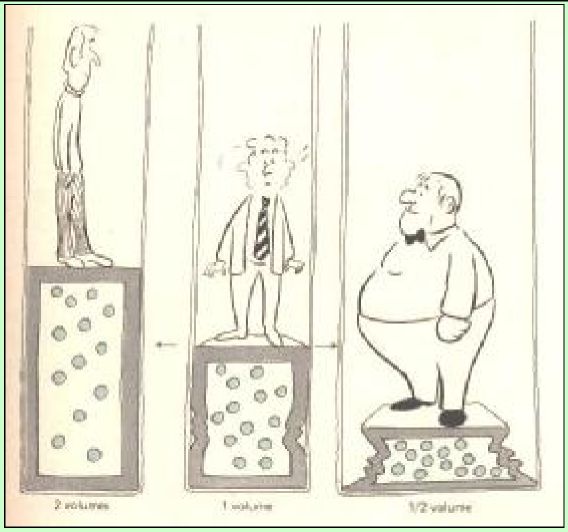


Fig. 25 : A demonstration of Boyle's Law. Temperature is constant.

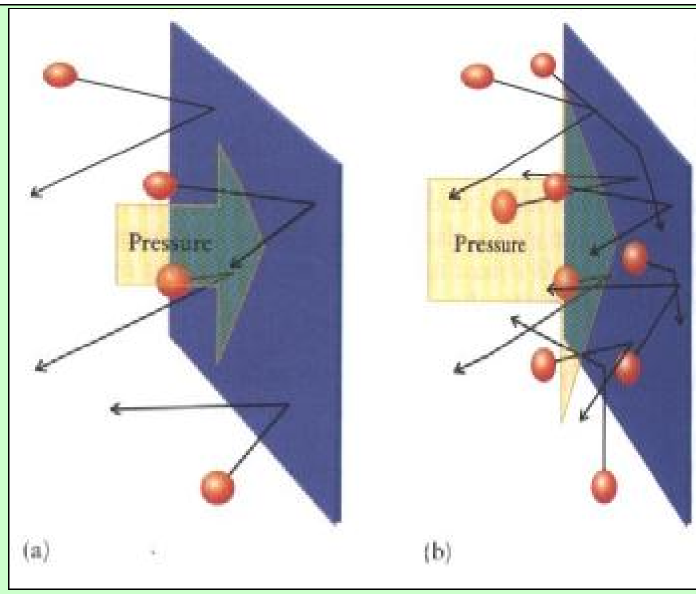


Fig. 26 :
a) As we have seen, the pressure of a gas arises from the impacts of its molecules on the walls of the container.
b) When the volume of a sample is decreased, there are more molecules in a given volume, so there are more collisions with the walls. Because the total impact on the walls is now greater, so is the pressure. In other words, decreasing the volume occupied by a gas without changing its temperature increases its pressure.

وأي شخص استعمل منفاخ درجات هوائية على دراية بهذه العلاقة العكسية بين ضغط وحجم الغاز. فعندما يدفع المكبس بقوة الى أسفل، ينضغط الغاز الى حجم أصغر بينما يرتفع ضغطه (شكل ٢٧) وإذا سمحنا للغاز المضغوط بالإنطلاق نستطيع استعماله مثلاً في نفخ إطار.

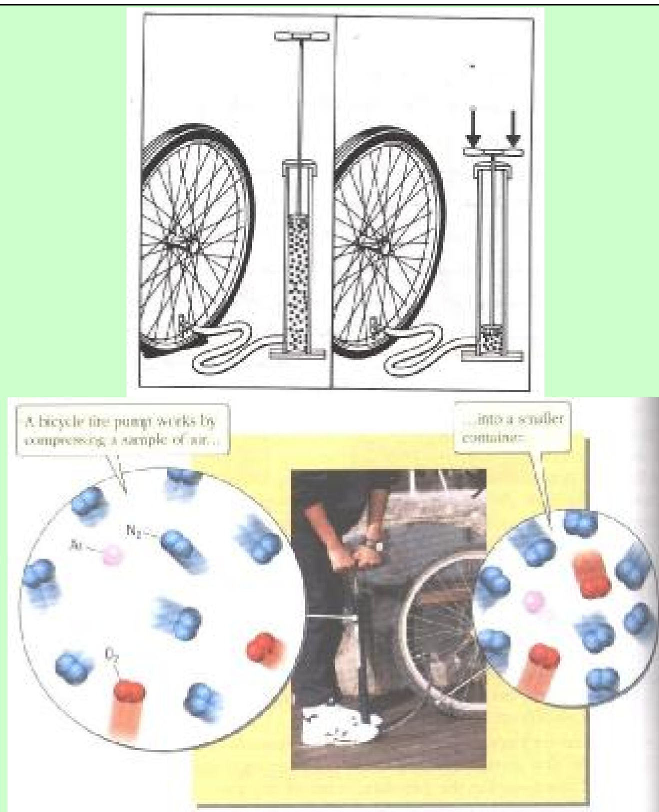


Fig. 27 : Compression of gases

ومن هذه العلاقة العكسية بن الحجم والضغط للغاز يمكن أن تصاغ رياضياً كما يلي :

$$V \,\alpha\, \frac{1}{P}$$

$$V = K\left(\frac{1}{P}\right)$$

$$PV = K$$

أي أن حاصل ضرب ضغط الغاز في حجمه (PV) هو كمية ثابتة (K) **وأن قيمة الثابت تعتمد على درجة الحرارة (T) وكتلة الغاز(كميته n) وكذلك على طبيعة الغاز (نوعه).**

والعلاقة (PV = K) تتحقق فقط عند ثبوت درجة الحرارة وكمية الغاز، ولكنها ستتغير إذا تغير أحدهما أو كلاهما، مما يدل على أن قيمة (K) تحتوي فيما تحتوي عليه على قيمة الكمية (n) وعلى قيمة درجة الحرارة (T)، وإلا لما تغيرت بتغيرهما أو بتغير أحدهما.

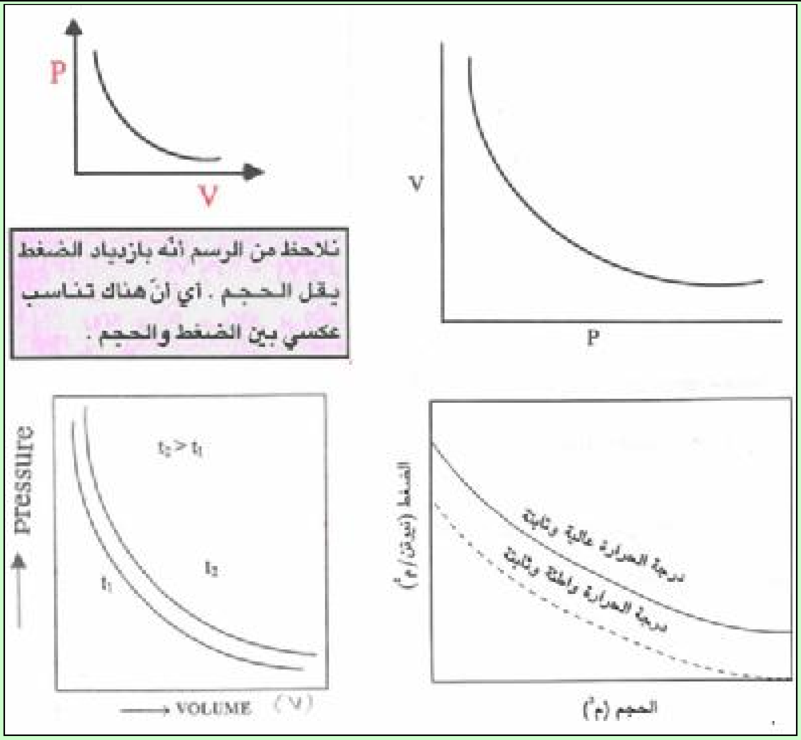
وما دام ضغط الغاز منخفضاً (أقل من أو مساوياً لـ ١٠ ضغط جوي 10 atm) ودرجة حرارته مرتفعة (أكثر من أو تساوي 200 °K) فإن PV يبقى ثابتاً.

وتسمى العملية التي تكون فيها درجة الحرارة ثابتة "العملية ذات درجة الحرارة الثابتة أو العملية الأيسوثيرمية " Isothermal Process.

ولهذا وضع بويل عام ١٦٦٢م قانونه الشهير للعلاقة بين الضغط والحجم لغاز والذي ينص على :

"عند درجة حرارة ثابتة، يتناسب حجم كمية معينة من غاز تناسباً عكسياً مع ضغطه "

وتعرض عادة نتائج الضغط والحجم عند ثبوت درجة الحرارة ، كالتي حصل عليها بويل، عند إثبات قانونه، بيانياً برسم العلاقة بين الضغط مقابل الحجم. ويعتبر المنحنى المخروطي الزائد الناتج عند درجة حرارة ثابتة مثالاً لأيسوثيرم.



شكل٢٨ : العلاقة العكسية بين الحجم والضغط لنفس الكمية من الغاز وعند نفس درجة الحرارة .

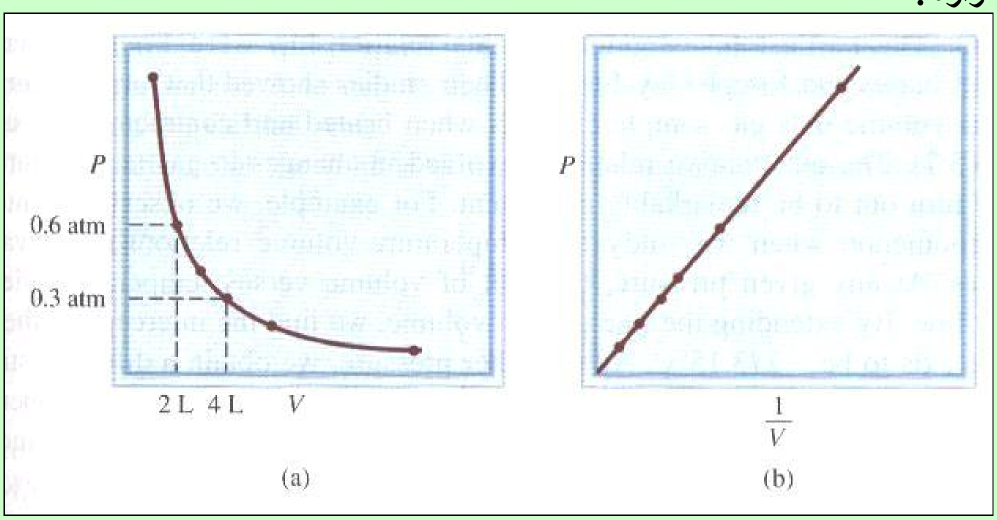


Fig. 29 : Graphs showing variation of the volume of a gas with the pressure exerted on the gas, at constant temperature. (a) P versus V. Note that the volume of the gas doubles as the pressure is halved. (b) P versus 1/V

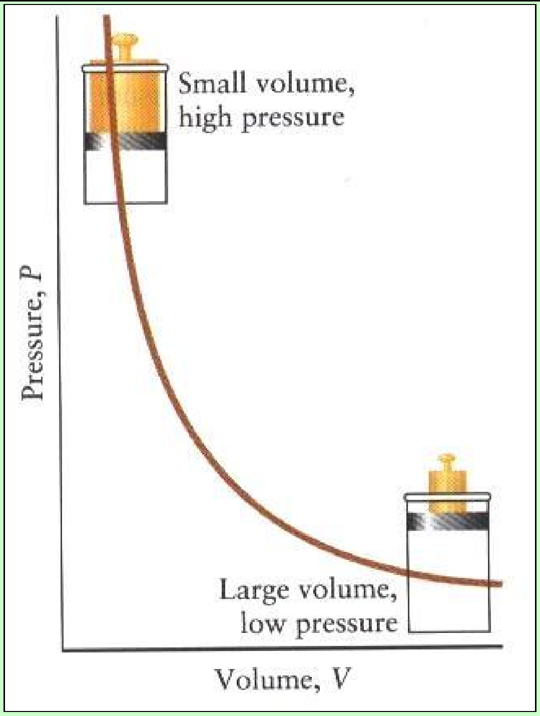


Fig. 30 : Boyle's law summarizes the effect of pressure on the volume of a fixed amount of gas at constant temperature.

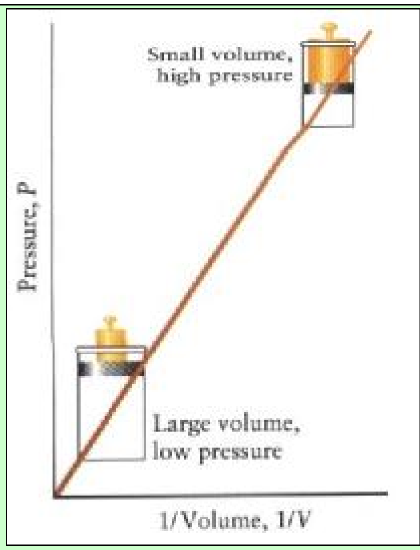
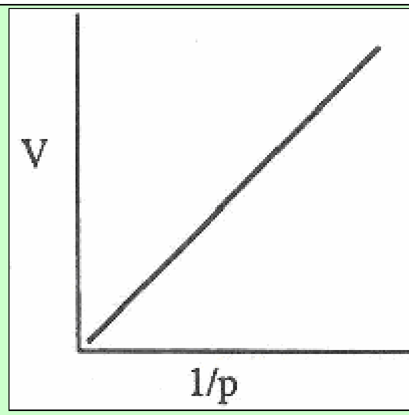


Fig. 31 : When the pressure is plotted against 1/volume, a straight line is obtained. For real gases, Boyle's law breaks down at high pressures beyond the scope of this graph, and a straight line is not obtained in these regions.

وعند رسم العلاقة بين $\left(\frac{1}{P}\right)$ على محور السينات والحجم (V) على محور الصادات للعلاقة :

$$V = K\left(\frac{1}{P}\right)$$

نحصل على الرسم البياني بالشكل (٣٢) والذي ميله يساوي الثابت K



شكل ٣٢

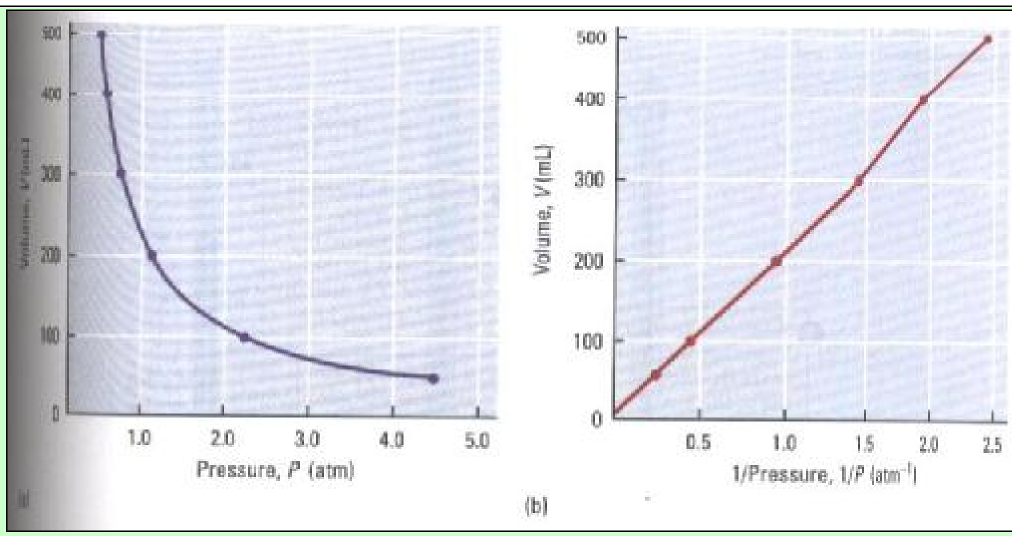


Fig. 33 : Graphical illustration of Boyle's law.
a) Volume V versus pressure P. This curve shows the inverse proportionality between volume and pressure. As pressure, volume decreases. b) V versus 1/P. A linear plot results.

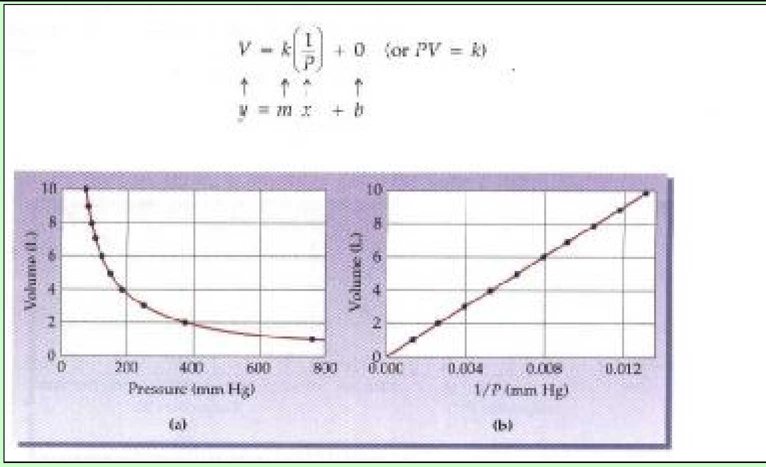


TABLE 9.2 Pressure–Volume Measurements on a Gas Sample

Pressure (mm Hg)	Volume (L)
760	1
380	2
253	3
190	4
152	5
127	6
109	7
95	8
84	9
76	10

Fig. 34 : Boyle's law.
(a) A plot of V versus P for a gas sample is a hyperbola, but (b) a plot of V versus 1/P is a straight line. Such a straight-line graph is characteristic of equations having the form y = m x + b (where b = o) (V = k(1/P) + 0) or PV = k

P	V	$P \times V$	$1/P$
5.0	40.0	200	0.20
10.0	20.0	200	0.10
15.0	13.3	200	0.0667
17.0	11.8	201	0.0588
20.0	10.0	200	0.0500
22.0	9.10	200	0.0455
30.0	6.70	201	0.0333
40.0	5.00	200	0.0250

(a)

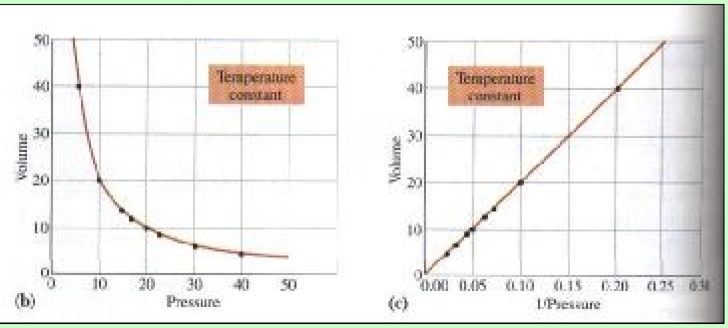


Fig. 35 : Measured values of P and V are presented in the first two columns, on an arbitrary scale. (b, c) Graphical representations of Boyle's Law, using the data of part (a). (b) V versus P. (c) V versus 1/P

وعندما يتحول الغاز بعملية أيزوثيرمية (ثبوت درجة الحرارة) من شروط أولية (حالة محددة بالقيمتين الإبتدائيتين (P_1, V_1) الى شروط نهائية (حالة أخرى لها قيمتان جديدتان) (P_2, V_2) ونظراً لثبات حاصل ضرب ($P \times V$) فإنه يمكن كتابة قانون بويل على صورة ملائمة حيث تؤول علاقة بويل الى :

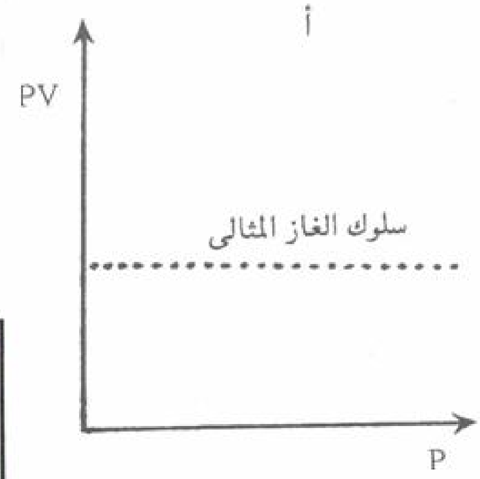
$$P_1V_1 = P_2V_2$$

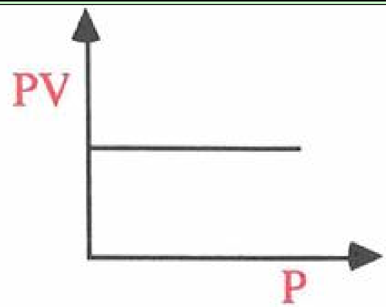
وبما أن حاصل ضرب الضغط في الحجم يساوي كمية ثابتة عند درجة حرارية ثابتة لذا فإنه عند رسم العلاقة بين (PV) على محور الصادات و (P) على محور

السينات فإنه يجب أن يكون الخط أفقياً مستقيماً، شكل (٣٦). وهذا الرسم البياني يمثل بوضوح سلوك الغاز الذي يتبع قانون بويل، والغاز الذي يخضع لقانون بويل بشكل كامل تحت جميع الظروف يدعى بالغاز المثالي (Ideal Gas) علماً بأن فكرة المثالية هذه هي فكرة نظرية بحتة.

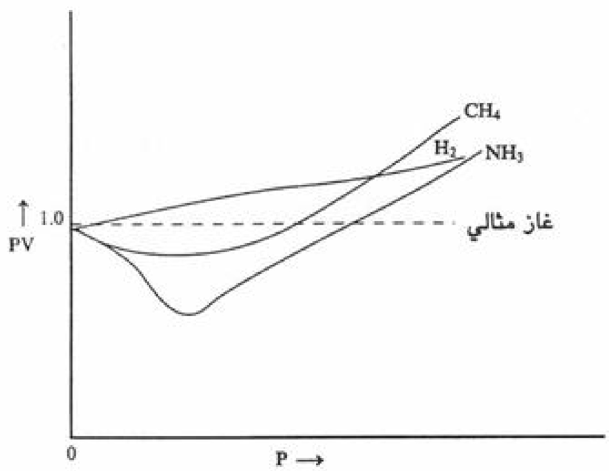
والغازات تتصرف بشكل مثالي (السلوك المثالي) عموماً (تخضع لقانون بويل تقريباً) تحت الظروف التي نواجهها عادة في المختبر(عند الضغوط ودرجات الحرارة العادية) ، والى درجة الدقة في أغلب حساباتنا، أي أنها تخضع لقانون بويل والعلاقة (PV = K)

والغازات التي تحيد عن هذا القانون (الغازات الحقيقية) لا تعطي خطاً مستقيماً.





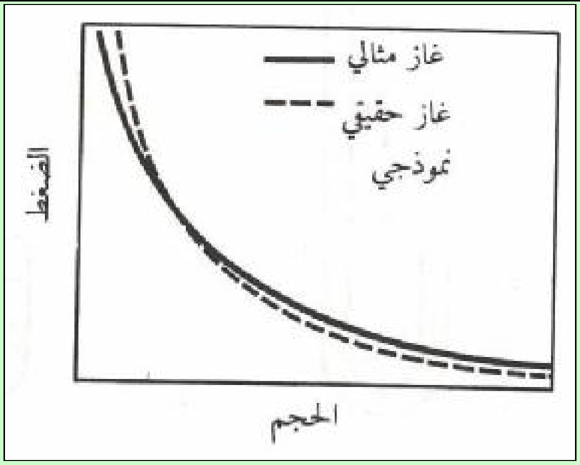
نلاحظ من الرسم أنّه عند ثبوت درجة الحرارة فإنه بازدياد الضغط فإنّ حاصل ضرب الضغط في الحجم قيمة ثابتة .



شكل ٣٦ : رسم بياني يوضح قانون بويل.

وقد وجد العالمان ريكنولت (Regnault) وأمقات (Amagat) أن الخط السابق ليس أفقياً أي أن الغازات لا تخضع خضوعاً تاماً لقانون بويل وأن النتائج التي استنتج بويل عليها قانونه غير كافية.

الشكل(٣٦ ج).



شكل ٣٧

وفي الشكل (٣٧) فإن (الخط المتصل) يمثل العلاقة العكسية بين P, V المستنتجة من قانون بويل، إلا أن الغازات الحقيقية مثل : H_2,O_2, N_2 لاتتيع هذا التصرف المتنبأ به تماماً

وتطيع (تخضع) الغازات الحقيقية لقانون بويل القانون **عند الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة العالية** في حين **تشذ عن هذا القانون عند الضغوط المرتفعة ودرجات الحرارة المنخفضة**. وبالتالي فإن الإختلاف عن السلوك المثالي للغازات يعود إما الى زيادة الضغط أو الى درجة الحرارة المنخفضة وكذلك سهولة تسييل تلك الغازات

فعند الضغوط المنخفضة فإن أحجام الغازات المقاسة تتقارب مع حجوم الغازات المثالية، وبالتالي فالغازات تنصاع لقانون بويل بشكل جيد عندما تكون ضغوطها منخفضة.

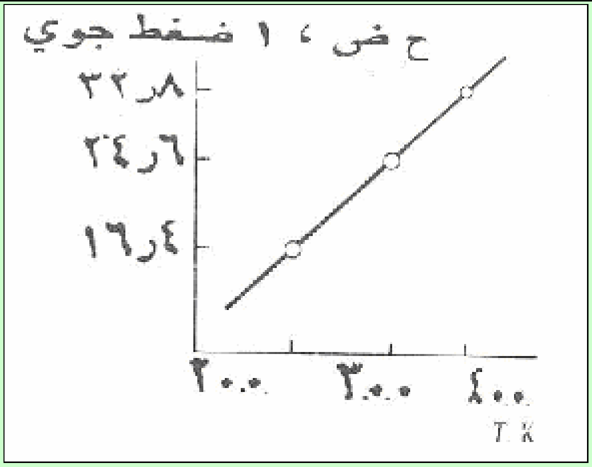
أما **عند الضغوط العالية جداً**، يكون الحجم المقاس للغاز الحقيقي أكبر الى حد ما من ذاك المقدر بقانون بويل.

وبالتالي فإنه في حالة الغازات الحقيقية فإن قيمة (PV) تتغير من حالة لأخرى، ويزداد مقدار الفرق بين قيمتها في الحالتين التاليتين :

- كلما ازدادت قيمة الضغط أكثر وأكثر

- وكلما كانت درجة الحرارة التي تتم عندها عملية القياس أقل (منخفضة).

والواقع أن حاصل ضرب P × V يتناسب طردياً مع درجة الحرارة، ويبقى مقداراً ثابتاً طالما لم تتغير درجة الحرارة



شكل ۳۸

ويبين الشكل (۳۸) أن هذا المقدار (P × V) هو دالة خطية لدرجة الحرارة. وهذه الملاحظة هامة عند التعامل بالتفصيل فيما بعد مع النظرية الجزيئية للغازات. وبدراسة المعطيات التجريبية في جدول (۱۱).

جدول ۱۱ : معطيات (ضغط – حجم) بالنسبة لـ (39.95 g) من غاز الآرجون

درجة الحرارة (°C)	V (L)	P (atm)	PV
100 °C	2.000	15.28	30.560
	1.000	30.52	30.520
	0.500	60.99	30.500
	0.333	91.59	30.530
- 50 °C	2.000	8.99	17.980
	1.000	17.65	17.650
	0.500	34.10	17.050
	0.333	49.50	16.500

ففي كل هذه التجارب تكون كمية الغاز ثابتة عند (39.95 g) ، وتكون درجة الحرارة ثابتة إما عند (100 °C) أو (50 °C -). ويقاس الضغط عندما تكون الكمية المعطاة من غاز محتواه في حجوم مختلفة. وقيم حاصل ضرب (PV) في العمود الأخير التي يمكن الحصول عليها من ضرب القيم في العمودين الثاني والثالث، يجب

أن تكون وفقاً لقانون بويل، ثابتة، عند درجة حرارة ثابتة. وتوضح المعطيات المبينة، أنه عند درجة حرارة عالية يكون قانون بويل مطاعاً الى حد بعيد. ولكن عند درجة حرارة منخفضة لا يكون حاصل ضرب (PV) ثابتاً، ولكنه يتناقص تناقصاً له مغزى كلما ازداد الضغط، حيث لا يكون قانون بويل مطاعاً. وبعبارة أخرى، فإنه كلما نقصت درجة حرارة الآرجون (Ar) ، فإن سلوكه يحيد عن ذلك المصنف في قانون بويل.

ويمكن إدراك حقيقة أن الحيود عن قانون بويل يزداد عند ضغوط أعلى، من المعطيات التجريبية بالنسبة للأستيلين والمعطاة في الجدول (١٢).

جدول ١٢ : نواتج حاصل ضرب PV بالنسبة لعينة من الأسيتلين.

P, atm	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
PV	1.0057	1.0000	0.9891	0.9708	0.9360

فعندما يزداد الضغط الى الضعف من (0.5) الى (1.0 atm) فإن حاصل الضرب (PV) لا يتغير جوهرياً، بحيث أنه في هذا المدى من الضغط، فإن سلوك غاز الأسيتلين يتبع قانون بويل الى حد معقول. ولكن عندما يزداد الضغط الى الضعف من (4.0) الى (8.0 atm) فإن حاصل الضرب (PV) ينقص بأكثر من (3 %) ، في هذا المدى من الضغط، حيث لا يكون قانون بويل مطاعاً الى حد بعيد. وبالنسبة لأي غاز، فإنه كلما كان الضغط أدنى، كلما كان الإقتراب من سلوك قانون بويل أشد. وعندما يكون قانون بويل مطاعاً، فإنه يقال إن الغاز يظهر سلوكاً مثالياً.

تطبيقات على قانون بويل

مثال (١٠)

يبلغ ضغط كمية معينة من غاز في إناء حجمه (4 L) مقدار (2 atm) عند (0 ºC) فكم يبلغ ضغط نفس الكمية عند نفس درجة الحرارة إذا وضعت في إناء حجمه (2 L)؟

الحل

	الحالة الابتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
P	**2 atm**	**P_2**
V	**4 L**	**2 L**
T	**constant**	**constant**
n	**constant**	**constant**

بتطبيق علاقة بويل :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$P_2 = P_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$P_2 = 2\ \text{atm}\left(\frac{4\ \cancel{L}}{2\ \cancel{L}}\right)$$

$$P_2 = 4\ \text{atm}$$

ويمكن حل هذه المسألة من فهم العلاقة النصية لقانون بويل، فقانون بويل ينص على أن العلاقة بين الضغط والحجم علاقة عكسية، ومن المسألة فإن حجم الإناء نقص (من 4 L الى 2 L) وبالتالي فإن الضغط سيزداد، ولكي نوجد الضغط الجديد (P_2) فإننا نضرب الضغط الأولي (P_1) في كسر من الحجم بحيث يزداد الضغط الأولي، ومن الملاحظ أن قسمة الحجم الأولي (V_1) على الحجم النهائي (V_2) ، تعطي قيمة أعلى من الواحد وبالتالي ضرب هذه القيمة بالضغط الأولي (P_1) يعطي الضغط النهائي (P_2) :

$P_2 = P_1$(Ration of volume that increase in pressure)

$$\left(\frac{V_1}{V_2} = \frac{4}{2} = 2\right)$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$P_2 = 2 \text{ atm x } \left(\frac{4}{2}\right) = 4 \text{ atm}$$

مثال (١١)

عينة من غاز مثالي، فإذا كان حجمه 5 L تحت ضغط قدره 15 atm فاحسب حجم هذا الغاز إذا صار ضغطه 3 atm ، باعتبار درجة الحرارة ثابتة.

الحل

يمكن حل هذه المسألة بقانون بويل مباشرة كما يلي :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$15 \text{ atm} \times 5 \text{ L} = 3 \text{ atm} \times V_2$$

$$V_2 = \frac{15 \text{ atm} \times 5\text{L}}{3 \text{ atm}}$$

$$V_2 = 25 \text{ L}$$

ويمكن حل المسألة من معرفة قانون بويل الذي يمثل العلاقة العكسية بين الضغط والحجم، ومن المسألة فإن الضغط النهائي انخفض مما يعني زيادة في الحجم. لذلك فإن الحجم النهائي (V_2) عبارة عن حاصل ضرب الحجم الإبتدائي (V_1) بكسر (يمثل النسبة بين الضغط الإبتدائي والنهائي) أكبر من الواحد، ولا يكون أكبر من الواحد إلا بقسمة الضغط الإبتدائي ($P_1 = 15$ atm) على الضغط النهائي ($P_2 =$ 3 atm) كما يلي :

$$V_2 = V_1 \times (\text{pressure ratio})$$

$$V_2 = V_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

$$V_2 = 5\ L\left(\frac{15\ \text{atm}}{3\ \text{atm}}\right)$$

$$V_2 = 25\ L$$

مثال (١٢)

2 L من غاز الأكسجين (O_2) تحت ضغط 760 mmHg كتلته 1.42 g (افرض عدم تغير في درجة الحرارة). ما كثافة الغاز بوحدة g/L إذا زاد الضغط الى 8 atm ؟

الحل

في هذا السؤال كانت وحدة الضغط الإبتدائي هي (mmHg) ووحدة الضغط النهائي هي (atm)، ولتطبيق قيم الضغط الإبتدائية (P_1) والنهائية (P_2) فإنه لا بد وأن يكون لها نفس الوحدة، لذلك لا بد أن تكون وحدة الضغط إما (atm) أو (mmHg)، وبأخذ الوحدة (atm) لذلك نحول القيمة 760 mmHg الى وحدة (atm) : حيث أن العلاقة بينهما :

$$1\ \text{atm} = 760\ \text{mmHg}$$

$$\Rightarrow P_1 = 760\ \text{mmHg} \times \left(\frac{1\text{atm}}{760\ \text{mmHg}}\right) = 1\ \text{atm}$$

وقبل إيجاد الكثافة للغاز في حالته النهائية لا بد أن نوجد من قانون بويل حجمه النهائي (V_2) :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$1\ \text{atm} \times 2\ L = 8\ \text{atm} \times V_2$$

$$V_2 = \frac{1\ \text{atm} \times 2\ L}{8\ \text{atm}}$$

$$V_2 = 0.25\ L$$

ويمكن ايجاد الحجم بطريقة (Pressure ratio) كما سبق :

$$V_2 = V_1 \times (\text{pressure ratio})$$
$$V_2 = V_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$
$$V_2 = 2\ \text{L}\left(\frac{1\ \text{atm}}{8\ \text{atm}}\right)$$
$$V_2 = 0.25\ \text{L}$$

ولكي نوجد الكثافة للغاز في حجمه النهائي ($V_2 = 0.25$ L) نتبع العلاقة :

$$d = \left(\frac{m}{V}\right)$$
$$d = \frac{1.42\ \text{g}}{0.25\ \text{L}}$$
$$d = 5.68\ \text{g/L}$$

مثال (١٣)

اسطوانة ذات مكبس متحرك تحتوي على 540 cm^3 من غاز الأكسجين تحت ضغط يساوي 63.3 kPa فإذا تحرك المكبس حتى أصبح حجم نفس الكتلة 325 cm^3 فاحسب الضغط النهائي داخل الأسطوانة.

الحل

بتطبيق قانون بويل :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$
$$P_2 = P_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$
$$P_2 = 63.3\ \text{kPa}\left(\frac{540\ \text{cm}^3}{325\ \text{cm}^3}\right)$$
$$P_2 = 105.17\ \text{kPa}$$

ثانياً : العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة
Volume – Temperature Relationship
قانون تشارلز (1787) – جي لوساك (1802)
Charles' - Gay Lusac's Law and the Absolute Temperature

مضى أكثر من قرن زمني على اكتشاف العلاقة المناظرة لقانون بويل (قانون تشارلز)، وهي العلاقة بين حجم الغاز(V) ودرجة الحرارة (T). ويرجع السبب في طول تلك الفترة التاريخية الى صعوبة إدراك مفهوم درجة الحرارة إذا ما قورن بمفهوم الضغط. وعلى الرغم من أنه يمكن إدراك الفروق بين البارد والساخن إلا أن الطرق اللازمة للتقدير الكمي "لدرجة الحرارة" لم تكن سهلة الإبتكار. وعلى كل فقبيل نهاية القرن الثامن عشر أصبحت طريقة قياس درجة الحرارة بواسطة استخدام تمدد سائل في أنبوبة زجاجية (مثل الثرمومتر الحالي)، طريقة مقبولة لقياس درجة الحرارة. وبالإضافة الى ذلك فقد اتفق في قارة أوروبا على مقياس لدرجة الحرارة تمثل فيه درجة الصفر بنقطة تجمد الماء ودرجة المائة بنقطة غليان الماء عند الضغط الجوي. كما أتاح وجود الثرمومترات والإتفاق على قياس درجات الحرارة الفرصة لدراسة التغير في حجم الغاز مع التغير في درجة الحرارة.

ومن الملاحظ أن جميع المواد تتمدد عند تسخينها ، ويتفاوت مقدار التمدد من مادة لأخرى. ويتعرض الهواء الجوي وجميع الغازات الأخرى عند تسخينها (عند ضغط ثابت) لتغيرات كبيرة في الحجم (تتمدد حرارياً). ويمكن عملياً قياس الزيادة في الحجم بزيادة درجة الحرارة، وذلك بحبس كمية ثابتة لغاز في اسطوانة مزودة بمكبس منزلق كما في الشكل (٣٩) وحيث أن الكتلة فوق قمة المكبس ثابتة، فإن العينة من الغاز تبقى عند ضغط ثابت. ويلاحظ أنه كلما سخن الغاز، فإن المكبس يتحرك للخارج، ويزداد الحجم.

ولقد درس العالم الكيميائي الفرنسي جاك الكسندر تشارلز Jacques Alexander Charles عام ١٧٨٧م ، وكان رائد البالونات في ذلك الوقت، وكذلك درس غاي

لوساك في نفس الفترة، **تأثير التغير في درجة الحرارة على حجم كمية معينة من الغاز موضوعة تحت ضغط ثابت**، فوجد أنه إذا تم تسخين غاز بحيث أن الضغط يبقى ثابتاً، يتمدد الغاز (يزيد حجمه) وأن معدل التمدد مع زيادة درجة الحرارة كان ثابتاً وكان نفسه لجميع الغازات التي درسها مادام الضغط بقي ثابتاً. وهذا الاكتشاف لم يميز حتى قريباً من القرن الماضي.

وقد أجرى العالمان تشارلز Charles وجاي لوساك Gay-Lussac دراسات كمية على هذا السلوك للغازات انتهت بما يعرف الآن بقانون تشارلز **حيث أوضحت دراستهما أنه عند الضغط الثابت فإن حجم عينة من الغاز يتمدد بالتسخين وينكمش بالتبريد.** وبصفة خاصة فإن الغازات تتمدد أكثر من المادة الصلبة أو السائلة، أما التمدد الحراري الذي تتعرض له المواد الصلبة والسائلة، فيمكن إهماله في كثير من الأحيان لأنه يسبب زيادة بسيطة في الحجم **كما يتضح من الجدول** (١٣) الذي يقارن الزيادة في حجم 1 ml من كل من الهواء والماء والحديد عند التسخين من درجة صفر مئوي الى درجة 100 °C تحت ضغط جوي.

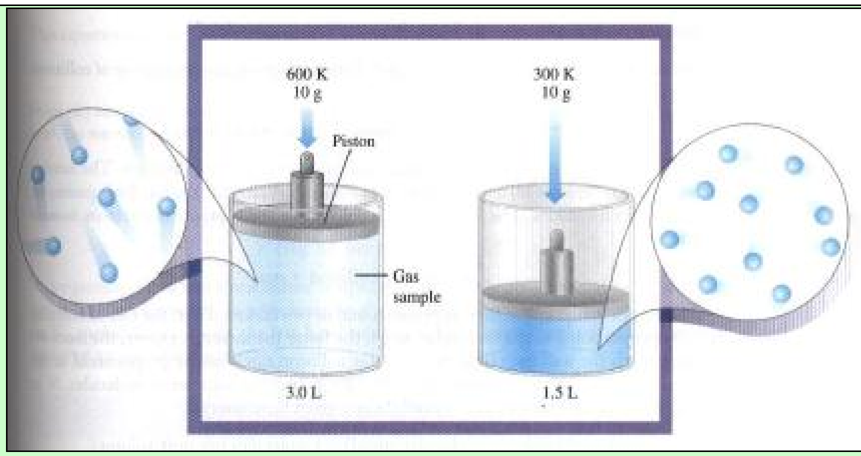
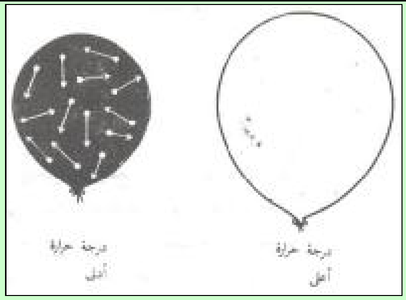


Fig. 39 : A molecular interpretation of Charles Law – the change in volume of a gas with changes in temperature (at constant pressure). At the lower temperature, molecules strike the walls less often and less vigorously. Thus, the volume must be less to maintain the same pressure.



شكل ٤٠

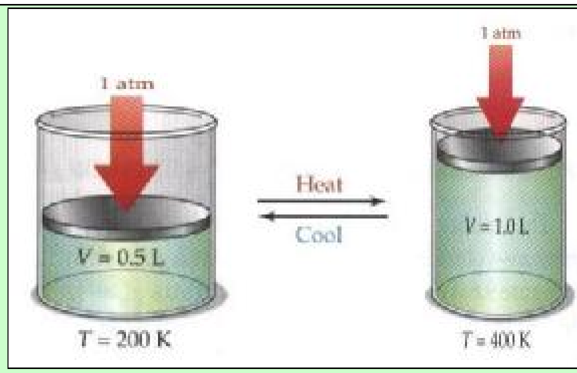


Fig. 41 : Charles's law. At constant n and P, the volume of an ideal gas increases proportionately as its absolute temperature increases. If the absolute temperature is doubled, the volume is doubled. If the absolute temperature is halved, the volume is halved.

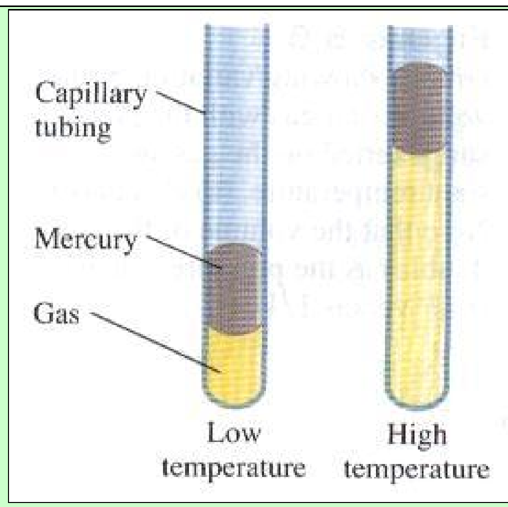


Fig. 42 : Variation of the volume of a gas sample with temperature, at constant pressure. The pressure exerted on the gas is the sum of the atmospheric pressure and the pressure due to the weight of the mercury.

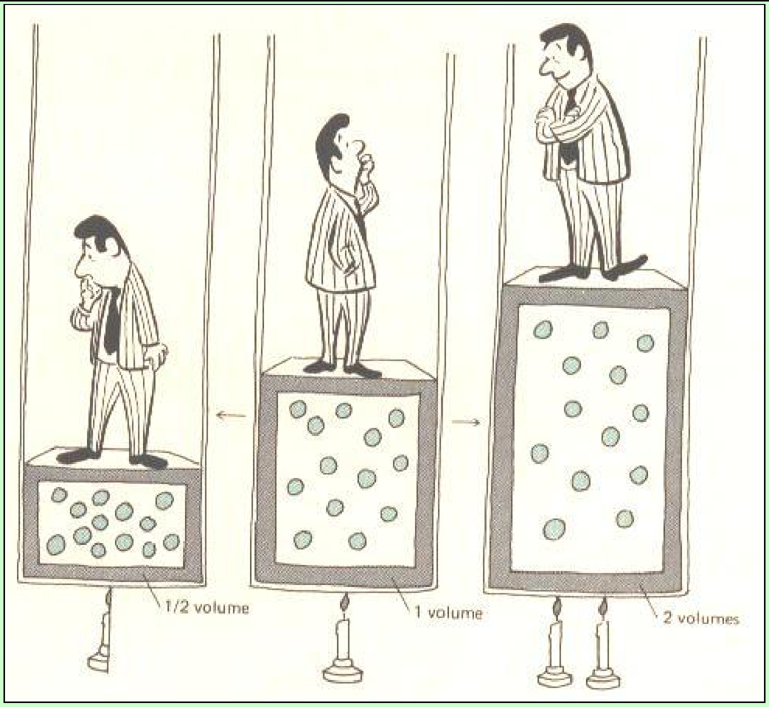


Fig. 43 : A demonstration of Charle's Law. Pressure is constant.

جدول ١٣ : التغير في حجوم المواد الصلبة والسائلة والغازية عند تسخينها

المادة	الحجم بوحدة المليتر (ml)		التغير في الحجم	
	عند درجة 0 °C	عند درجة 100 °C	مليتر ml	النسبة المئوية %
هواء	1.00	1.37	0.37	37 %
ماء	1.00	1.04	0.04	4 %
حديد	1.00	1.03	0.03	3 %

إن علاقة حجم الغاز (V) ودرجة الحرارة (T) التي تم دراستها من قبل العالم الفرنسي تشارلز ١٧٨٧م، وطورها (gay-Lussac) في عام ١٨٠٢م، تبين العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة للغازات.

وتنص هذه العلاقة على أنه :

عند ضغط ثابت، يزداد (أو يقل) حجم كمية معينة من أي غاز بمقدار ثابت $\left(\frac{1}{273.15}\right)$ من حجمها عند درجة الصفر المئوي كلما ازدادت (أو قلت) درجة حرارة الغاز بمقدار درجة مئوية واحدة".

الصيغة الرياضية لقانون تشارلز :

$$V_1 = V_o + \left(\frac{1}{273.15}\right) t_1 V_o$$

$$V_1 = V_o + \left(\frac{t_1}{273.15}\right) V_o$$

$$V_1 = \left(V_o + \frac{V_o\ t_1}{273.15}\right)$$

$$V_1 = \frac{273.15 V_o}{273.15} + \frac{V_o\ t_1}{273.15}$$

$$V_1 = \frac{273.15 V_o + V_o\ t_1}{273.15}$$

$$V_1 = V_o \left(\frac{273.15 + t_1}{273}\right)$$

والمقدار $\left(\left(\frac{t_1}{273.15}\right) V_o\right)$ في العلاقة :

$$V_1 = V_o + \left(\frac{t_1}{273.15}\right) V_o$$

يعبر عن مقدار التغير في الحجم (زيادة بزيادة درجة الحرارة، أو نقصاً بنقصان درجة الحرارة).

ويعرف المقدار $\left(\frac{1}{273.15}\right)$ في العلاقة :

$$V_1 = V_o + \left(\frac{1}{273.15}\right) t_1 V_o$$

بمعامل التمدد الحراري الحجمي.

وقد وجد أن العديد من الغازات مثل الأكسجين (O_2) والنيتروجين(N_2) والهيليوم (He) والنشادر(NH_3) وثاني أكسيد الكربون (CO_2) وثاني أكسيد الكبريت (SO_2) والآرجون (Ar) لها نفس القيمة لمعامل التمدد الحراري الحجمي أي $\left(\frac{1}{273.15}\right)$ ،

وللتبسيط في حساباتنا سنستخدم الرقم (273) بدلاً من (273.15) ونهمل الجزء العشري (0.15).

والعلاقة :

$$V_1 = V_o\left(\frac{273 + t_1}{273}\right)$$

علاقة خط مستقيم حيث يرسم (V_1) على محور الصادات و (t) على محور السينات. وبالتالي فإن حجم كمية ثابتة من الغاز عند ضغط ثابت يزداد بشكل خطي مع ازدياد درجة الحرارة (أنظر الأشكال ٤٤ – ٤٩)

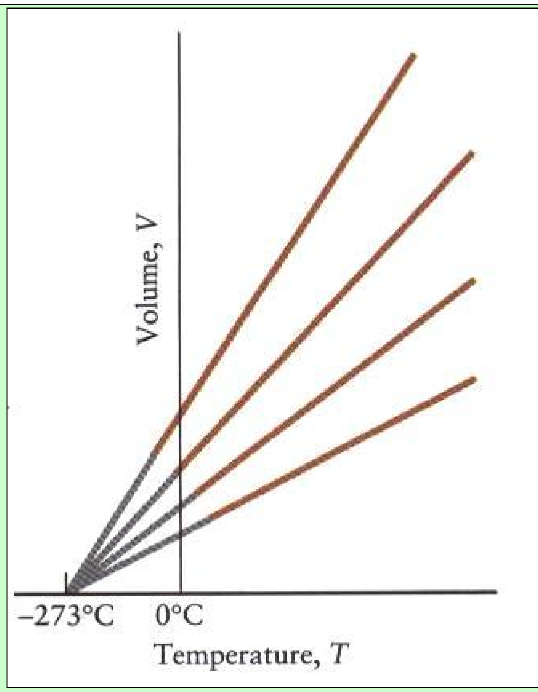


Fig. 44 : The extrapolation of data for a number of gases suggests that the volume of all gases should become 0 at – 273 °C (T = 0 on the Kelvin scale). All gases condense to liquids well before that temperature is reached.

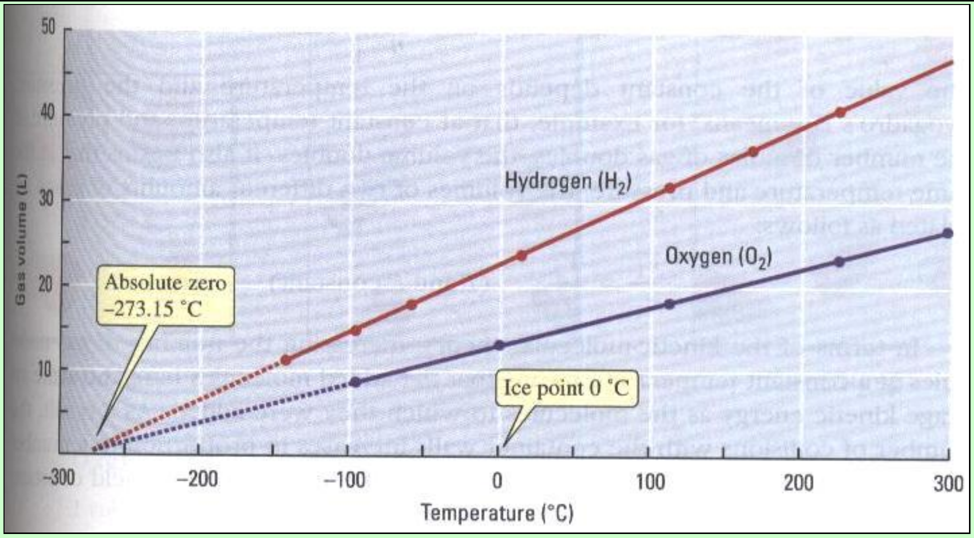


Fig. 45 : Charles's law. The volumes of two different samples of gases decrease with decreasing temperature (at constant pressure and constant molar amount). These graphs (as would those of all gases) intersect the temperature axis at about (- 273 °C).

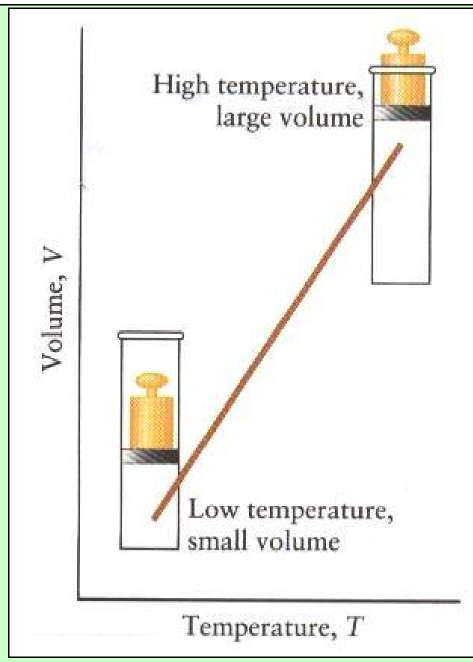
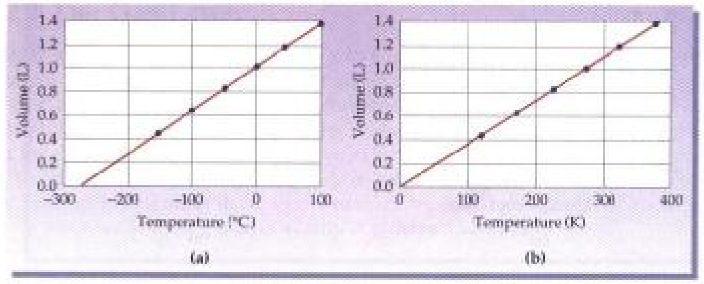


Fig. 46 : When the temperature of a gas is increased and it is free to change its volume at constant pressure (as depicted by the constant weight acting on the piston), the volume increases. A graph of volume against temperature is a straight line.

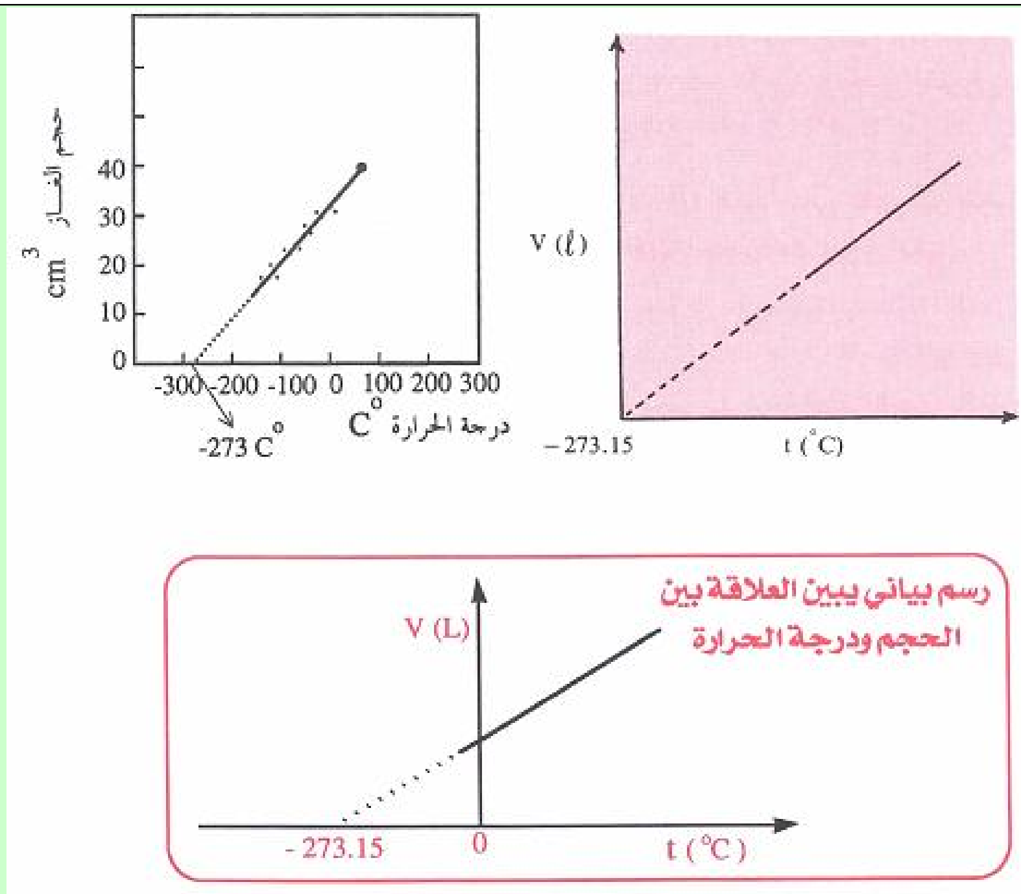
TABLE 9.3 Temperature–Volume Measurements on a Gas Sample at Constant n, P

Temperature (K)	Volume (L)
123	0.45
173	0.63
223	0.82
273	1.00
323	1.18
373	1.37

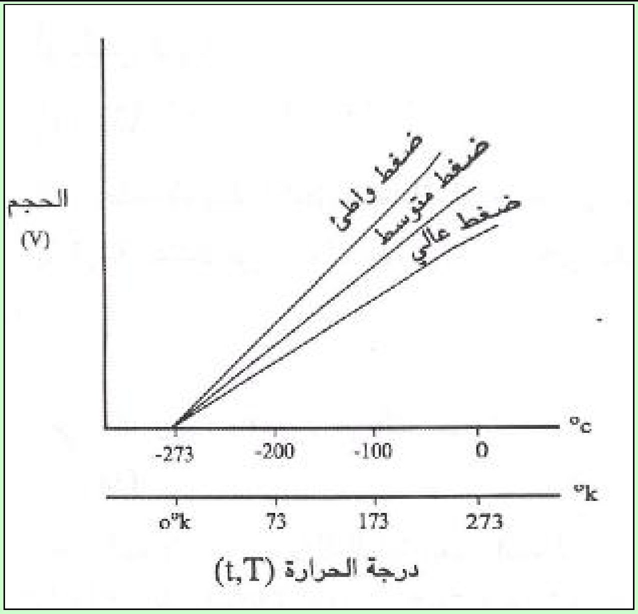


▲ **FIGURE 9.8** Charles' law. A plot of V versus T for a gas sample is a straight line that can be extrapolated to absolute zero.

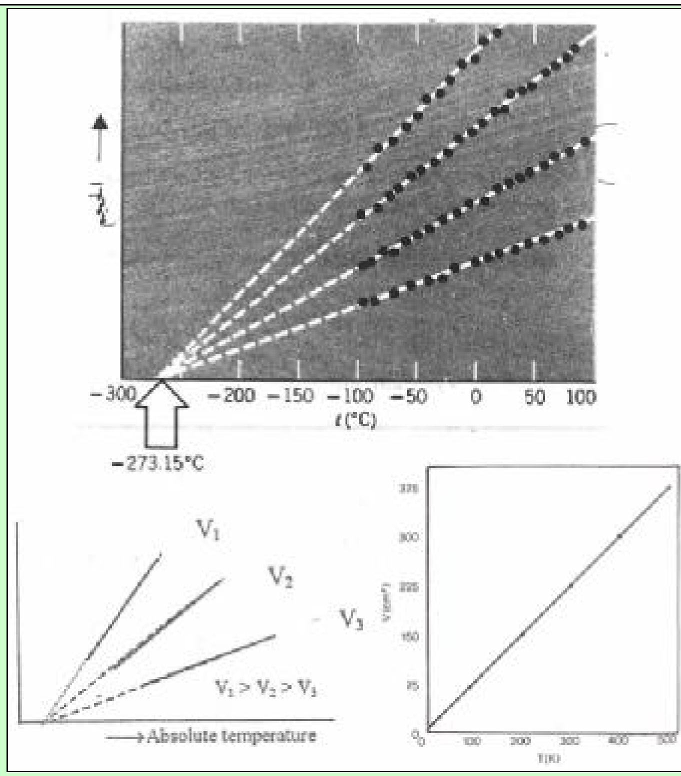
شكل ٤٧



شكل ٤٨



شكل ٥٠ : علاقة الحجم بدرجة الحرارة للغاز عند ضغوط مختلفة ثابتة



شكل ٤٩

حيث تقع النقط على خط مستقيم، موضحة أن الحجم يتغير خطياً (linearly) مع درجة الحرارة. وإذا خفضت درجة الحرارة، بمقدار كاف، فإن الغاز يتكثف، ولا يمكن الحصول على أي نقط تجريبية. وإذا مد الخط المستقيم، أو بالإستكمال، نحو درجات حرارة أدنى، كما هو مبين بالخط المتقطع، فإنه يصل نقطة لحجم قدره الصفر. ودرجة الحرارة التي يصل عندها الخط المتقطع حجماً قدره الصفر هي (- 273.15 °C) ، بصرف النظر عن نوع الغاز المستعمل، أو الضغط الذي تجري عنده التجربة. والإشارة الى النقطة (-273.15 °C) بأنها الصفر المطلق (0 K) معقولة، نظراً لأن درجات الحرارة الأدنى من ذلك سوف ترادف حجماً سالباً.

مثال توضيحي لقانون تشارلز

إذا كان حجم الغاز في درجة الصفر المئوي ($V_0 = 273\ cm^3$) ، فإنه عند ثبات الضغط يزداد الحجم بواقع $\left(\frac{1}{273}\right)$ من حجمه في درجة الصفر إذا زادت درجة حرارته درجة مئوية واحدة، أي تكون الزيادة :

$$\frac{1}{273} \times 273 = 1 cm^3$$

بزيادة درجة الحرارة درجة مئوية واحدة.

ولحساب الحجم الجديد (V_1) نتبع علاقة تشارلز السابقة :

$$V_1 = V_0 + \left(\frac{t}{273}\right) V_0$$

$$V_1 = 273 + \left(\frac{1}{273}\right) \times 273$$

$$V_1 = 273 + 1 = 274\ cm^3$$

وإذا زادت درجة الحرارة درجتين مئويتين فإن مقدار الزيادة في الحجم تكون $\left(\frac{2}{273}\right)$ من حجمه في درجة الصفر أي تكون مساوية :

$$\frac{2}{273} \text{ x } 273 = 2 \text{ cm}^3$$

ولحساب الحجم الجديد (V_1):

$$V_1 = V_0 + \left(\frac{t}{273}\right)V_0$$
$$V_1 = 273 + \left(\frac{2}{273}\right) \times 273$$
$$V_1 = 273 + 2 = 275 \text{ cm}^3$$

كما أن انخفاض درجات الحرارة يؤدي الى نقصان الحجم بنفس المقدار أي أن أي انخفاض في درجة الحرارة يؤدي الى نقص الحجم بمقدار $\left(\frac{1}{273}\right)$ من حجم الغاز في درجة الصفر المئوي فعند انخفاض درجة الحرارة درجة مئوية واحدة فإن النقص في الحجم يساوي :

$$\frac{1}{273} \times 273 = 1\text{cm}^3$$

والحجم الجديد (V_1) هو :

$$V_1 = V_0 - \left(\frac{t}{273}\right)V_0$$
$$V_1 = 273 - \left(\frac{1}{273}\right) \times 273$$
$$V_1 = 273 - 1 = 272 \text{ cm}^3$$

مثال (١٤)

س) عينة من الغاز حجمها 150 ml عند درجة الصفر المئوي. احسب حجم الغاز عند تسخينه الى درجة 25 °C مع ثبوت ضغطه.

الحل

$$V_1 = V_o + \left(\frac{t_1}{273}\right)V_o$$

$$V_1 = 150\ ml + \left(\frac{25\ ^oC}{273\ ^oC}\right) \times 150\ ml$$

$$V_1 = 163.74\ ml$$

ويمكن تمثيل العلاقة بين درجة الحرارة والحجم في صورة خطية كالمبينة بالخطوط المتصلة في الشكلين (٥١، ٥٢). ومن الواضح بالشكل أن العلاقة هي علاقة خط مستقيم كما يتطلبه القانون ، ومثل هذا المنحنى الذي تم الحصول عليه عند ثبوت الضغط ويسمى isobar

وحيث أن الحجم يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة، يصل حجم الغاز نظرياً الى الصفر عند درجة الصفر المطلق، لكن الغاز تتم إسالته وتجمده قبل الوصول الى الصفر المطلق.

فباستكمال المنحنيات خط الحجم – درجة الحرارة البياني بالإستقراء كما هو مبين في الشكلين (٥١، ٥٢).

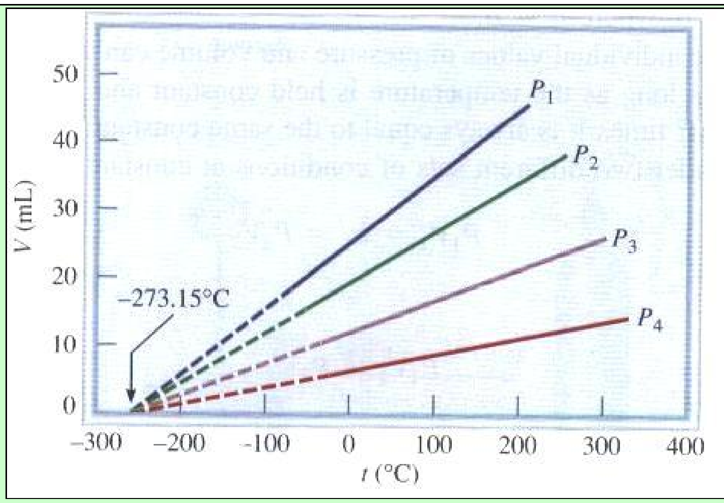


Fig. 51 : Variation of the volume of a gas sample with temperature, at constant pressure. Each line represents the variation at a certain pressure. The pressure increase from P_1 to P_4. All gases ultimately condensed (become liquids) if they are cooled to sufficiently low temperatures; the solid portions of the lines represent the temperature region above the condensation point. When these lines are extrapolated, or extended (the dashed portions), they all intersect at the point representing zero volume and temperature of (- 273.15 °C).

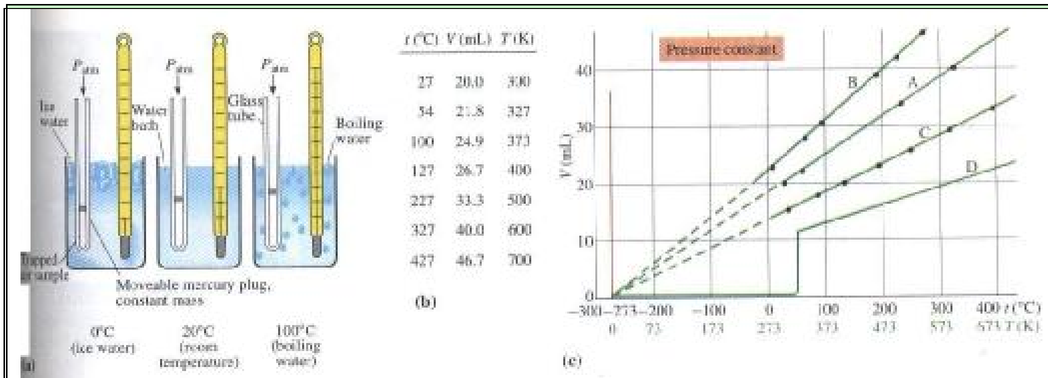


Fig. 52 : An experiment showing that the volume of an ideal gas increases as the temperature is increased at constant pressure.
a) A mercury plug of constant weight, plus atmospheric pressure, maintains a constant pressure on the trapped air.
b) Some representative volume-temperature data at constant pressure. The relationship becomes clear when t (C) is converted to T (K) by adding 273.
c) A graph in which volume is plotted versus temperature on two different scales. Lines A, B, and C represent the same mass of the same ideal gas at different pressures. Line A represents the data tabulated in part (b). Graph D shows the behaviour of a gas that condenses to form a liquid (in this case, at 50 C) as it is cooled. The volume does not really drop to zero when the gas forms a liquid, but it does become much smaller than the gaseous volume.

نرى من الرسم أن الخط المستقيم الذي يمثل العلاقة بين درجة الحرارة والحجم لو امتد على استقامته لتقاطع مع خط درجة الحرارة عند الدرجة (-273.15 °C).

والشيء الملفت للنظر أن هذا التصرف نفسه يلاحظ في أي غاز !

وتمثل هذه النقطة درجة الحرارة التي يكون لكل غاز عندها حجم يساوي الصفر (V = 0) إذا لم تتكثف أو يكون لها حجم سالب عند درجات حرارة أقل، وبما أن الحجوم السالبة غير معقولة، فيجب أن تمثل أقل درجة حرارة ممكنة وتدعى درجة الصفر المطلق (Absolute Zero).

وعند هذه الدرجة التي يفترض أن يكون عندها حجم الغاز يساوي صفراً (من الناحية النظرية ولكن هذا لا يحدث في الواقع العملي حيث من المستحيل وفقاً لقانون التحويل الكتلي الذي ينص على أن الكتلة لا يمكن تحطيمها أو تخليقها)، إضافة الى ذلك فإن

الغازات تتم إسالتها قبل ذلك وأحياناً تتحول الى الحالة الصلبة (كما في غاز CO_2) وبالتالي لا يمكن تطبيق قانون تشارلز – جي لوساك لأنه لم يعد غازاً.

أيضاً درجة الحرارة (- 273 ºC) لم يتم التوصل لها عملياً، حيث أقل درجة حرارة هي درجة حرارة الهيليوم (He) السائل وهي تصل الى (-269 °C).

وفي ضوء هذا السلوك الموحد (جميع المنحنيات يحدث استكمالها حتى $V = 0$ عند درجة حرارة تساوي (- 273.15 °C) يكون من الأنسب قياس درجات الحرارة من هذه النقطة أي من ($t = - 273$ °C) بدلاً من قياسها من درجة الصفر المئوي المعتاد (Celsuis Scale).

> استخدم العلماء هذا السلوك للغازات كأساس لمقياس حرارة جديد، مقياس الحرارة المطلقة "مقياس كيلفن". حيث لا حظ اللورد كيلفن(1848) ، فيزيائي بريطاني، أنه عند مد خطوط مختلفة للحجم والحرارة، تعود الى الحجم zero (الخطوط المقطعة) ينتج تقاطع مشترك. وهذا التقاطع هو (-273.15 ºC). وحدد كيلفن درجة الحرارة (- 273.15 K) على أنها أقل درجة حرارة يمكن بلوغها نظرياً وسميت بالصفر المطلق. واتخذ كيلفن الصفر المطلق كنقطة بداية لمقياسه الذي يساوي تدريجه (واحد كيلفن في المقدار واحد درجة مئوية). ومقياس درجة الحرارة المطلقة ليس له علامة الدرجة كما في التدريج المئوي (°C) . وتكريماً لعمل اللورد كيلفن سمي هذا المقياس الحراري بمقياس درجة حرارة كيلفن.

وإذا أبقينا على مقدار المدى الأساسي لدرجة الحرارة على ما هو عليه في التدريج المئوي واكتفينا بإزاحة الصفر فقط فإننا نحصل على مقياس كلفن لدرجة الحرارة المطلقة (Absolute Kelvin Temperature Scale)

وتصبح العلاقة بين درجة الحرارة على هذا التدريج T ودرجة الحرارة على التدريج المئوي (t) هي :

$$T = t + 273.15$$

ويرمز عادة لدرجة الحرارة على هذا التدريج المطلق بالرمز كلفن (K) نسبة الى اللورد كلفن الذي اقترح هذا المقياس بعد هذه النتيجة النظرية (1848).

وبإدخال تدريج درجة الحرارة المطلقة أسفل التدريج المئوي

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

يمكن استنباط علاقة بين الحجم (V) ودرجة الحرارة (T) على نمط علاقة (PV) لبويل. وباستكمال الخطوط المستقيمة في الشكلين (٥١، ٥٢).

حتى الحجم صفر عند درجة الحرارة المطلقة (T = 0) يمكننا من كتابة العلاقات التالية :

$$V \alpha T$$
$$V = KT$$
$$\Rightarrow \frac{V}{T} = K$$

وتعرف هذه النتيجة بقانون جاي لوساك الذي طورها، كما تسمي أحياناً بقانون تشارلز لأنه هو الذي ابتدأها، وتنص هذه النتيجة على أنه :

(عند ثبوت الضغط يتناسب حجم كمية معينة من غاز ما تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة).
The volume of a fixed amount of gas at constant pressure is directly proportional to the absolute temperature.

وكما هو الحال في قانون بويل فإن كثيراً من الغازات تتبع القانون تقريباً **وتصبح تبعية غاز لقانون تشارلز خاصية أخرى إضافية لسلوك الغاز المثالي.**

وفي كثير من الأحيان نتعامل مع حجم كتلة معلومة من غاز عند درجتين مختلفتين من الحرارة لذلك يمكننا استخدام العلاقة العامة للحجم ودرجة الحرارة للغاز المثالي عند ثبوت الضغط في صورتها الآتية :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ or } \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

وهذه العلاقة صحيحة فقط عندما يعبر عن درجة الحرارة بالمقياس المطلق.

إثبات قانون تشارلز $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ **من القانون الأولي** $V_1 = V_o\left(\frac{273 + t_1}{273}\right)$

عند (t_1)

$$V_1 = V_o\left(\frac{273 + t_1}{273}\right)$$

وعند درجة حرارة أخرى (t_2) يكون حجم V_2 كالآتي :

$$V_2 = V_o\left(\frac{273 + t_2}{273}\right)$$

وبقسمة (V_1) على (V_2) :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\cancel{V_o}\left(\frac{273 + t_1}{273}\right)}{\cancel{V_o}\left(\frac{273 + t_2}{273}\right)}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\frac{273 + t_1}{273}}{\frac{273 + t_2}{273}}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{273 + t_1}{273}\right) \times \left(\frac{273}{273 + t_2}\right)$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{273 + t_1}{273 + t_2}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

والخضوع لقانون شارل بدقة يعني أن الغازات لن تتكثف عندما تبرد، لذلك يعتبر التكثف تصرفاً غير مثالي، وتتصرف الغازات الحقيقية أكثر فأكثر بشكل لا مثالي عند اقترابها من درجة حرارة تكثفها. وهذا يعني أن الغازات تتصرف بشكل مثالي عند درجات الحرارة العالية وضغوط منخفضة نسبياً.

س) أثبت من خلال قانون تشارلز أنه عند درجة حرارة (273 °C -) فإن حجم الغاز يؤول الى صفر؟

$$V_1 = \left(V_o + \frac{V_o t_1}{273} \right)$$

$$V_1 = \left(\frac{273 V_o}{273} + \frac{V_o(-273)}{273} \right)$$

$$V_1 = V_o \left(\frac{273 - 273}{273} \right)$$

$$V_1 = 0$$

أي أن انخفاض درجة الحرارة الى (273°C-) يؤدي من الوجهة النظرية الى تلاشي حجم الغاز وتعرف هذه الدرجة بالصفر المطلق وتساوي بالتحديد (273.16 °C -).

تبسيط معادلة تشارلز الأولية $V_1 = \left(V_o + \frac{V_o t_1}{273} \right)$ **باستعمال مقياس كلفن :**

باستعمال مقياس كيلفن أو مقياس درجة الحرارة المطلقة حيث يرمز لهذه الدرجة (K) لتمييزها عن الدرجة المئوية (C) والعلاقة بين المقياسين :

$$°K = °C + 273$$
$$°C = °K - 273$$

وبتعويض المعادلة (°K = °C + 273) في المعادلة : $V_1 = \left(V_o + \frac{V_o t_1}{273} \right)$ نحصل على :

$$V_1 = \left(V_o + \frac{V_o \, (K - 273)}{273} \right)$$

$$V_1 = \left(\frac{273 \, V_o}{273} + \frac{V_o \, (K - 273)}{273} \right)$$

$$V_1 = \left(\frac{\cancel{273 V_o} + V_o \, K - \cancel{273 V_o}}{273} \right)$$

$$\Rightarrow V_1 = \frac{V_o\ K}{273}$$

وهي العلاقة المبسطة لقانون تشارلز الأولي. وعليه فإن مضاعفة درجة الحرارة المطلقة يؤدي الى مضاعفة حجم الغاز.

وفي علاقة تشارلز فإنه لا بد من تحويل درجة الحرارة الى كيلفن. ومن الملائم أيضاً عند استعمال الغازات أن يكون لدينا نقطة مرجع. ونقطة المرجع المألوفة بالنسبة للغازات هي (273.15 K) أي (0 °C) و (1 atm). ويعرف هذان الشرطان بدرجة الحرارة، والضغط القياسيين بـ (STP).

الحيود عن قانون تشارلز

بالنسبة لأي غاز حقيقي، عند ضغوط عالية، وعند درجات حرارة قريبة من نقطة السيولة، فإنه يلاحظ حيوداً عن قانون تشارلز. وقرب نقطة السيولة يكون الحجم الملاحظ أقل من ذلك المتوقع من قانون تشارلز.

تطبيقات على قانون تشارلز

مثال (١٥)

يبلغ حجم كمية معينة من غاز ما (22.4 L) عند ضغط يساوي (1 atm) ودرجة حرارة تساوي (0 ºC)، ما حجم نفس الكمية عند نفس الضغط ، وعند درجة حرارة الغرفة (25 °C).

الحل

لحل هذه المسألة نضع جدولاً يتضمن الحالة الإبتدائية والنهائية:

	الحالة الابتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
T	**0 °C = 273 K**	**25 ºC = 298 K**
V	**2.24 L**	**V_2**
P	**constant**	**constant**
n	**constant**	**constant**

بتطبيق علاقة تشارلز :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$V_2 = V_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = 2.24\ L\left(\frac{298\ K}{273\ K}\right)$$

$$V_2 = 2.445\ L$$

ويمكن حل المسألة من خلال قانون تشارلز اللفظي الذي يبين العلاقة الطردية بين الحجم ودرجة الحرارة، وبما أن درجة الحرارة قد زادت (من 0 °C الى 25 °C)، بالتالي فإن الحجم النهائي (V_2) يزيد، ولكي يزيد تضرب قيمته الأولية (V_1) بنسبة تزيد عن الواحد، ولا تزيد عن الواحد إلا إذا قسمت درجة الحرارة العليا (T_2) على درجة الحرارة الدنيا (T_1) أي $\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$:

$$V_2 = V_1 \text{ (ratio of temperature that increase in volume)}$$

$$V_2 = V_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = 2.24\ L\left(\frac{298\ K}{273\ K}\right)$$

$$V_2 = 2.445\ L$$

مثال (١٦)

ما الحجم النهائي (V_2) لعينة من غاز حجمها الإبتدائي (V_1) يساوي 650 cm^3 عند 25 °C إذا سخنت الى 400 °C (مع ثبات الضغط).

الحل

بتطبيق علاقة تشارلز :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\frac{650\ cm^3}{(25 + 273)} = \frac{V_2}{(400 + 273)}$$

$$\frac{650\ cm^3}{298\ K} = \frac{V_2}{673\ K}$$

$$V_2 = 650\ cm^3 \left(\frac{673\ K}{298\ K} \right)$$

$$V_2 = 1467.95\ cm^3$$

ويمكن تطبيق العلاقة اللفظية لتشارلز في حل هذه المسألة :

فبما أن الحرارة ارتفعت فبالمقابل فإن الحجم النهائي(V_2) سيكون أكبر من الحجم الإبتدائي عند درجة الحرارة الأقل. لذلك للحصول على الحجم النهائي فإننا نضرب الحجم الإبتدائي (V_1) بكسر ناتجه أكبر من الواحد (temperature ratio)، أي بقسمة درجة الحرارة الكبرى على درجة الحرارة الصغرى.

$$V_2 = V_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$V_2 = 650\ cm^3 \times \left(\frac{400 + 273\ K}{25 + 273\ K} \right)$$

$$V_2 = 1467.95\ cm^3$$

مثال (١٧)

بالون حجمه 2 L عند درجة حرارة 25 °C فإذا أخذ الى الخارج في أيام البرد القارص حيث كانت درجة الحرارة (- 30 °C)، فكم سيصبح حجم البالون إذا كان الضغط داخل البالون ثابت.

الحل

بتطبيق قانون تشارلز :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$V_2 = V_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = 2\text{ L}\left(\frac{(-30 + 273)}{(25 + 273)}\right)$$

$$V_2 = 2\text{ L}\left(\frac{243\ \cancel{K}}{298\ \cancel{K}}\right)$$

$$V_2 = 1.63\text{ L}$$

مثال (١٨)

عند أي درجة حرارة (T_2) ستشغل عينة من غاز حجمها النهائي (V_2) يساوي ($0.6\ dm^3$) تحت ضغط قدره (1000 Pa) إذا كانت تشغل حجماً ابتدائياً (V_1) قدره ($0.3\ dm^3$) عند درجة الحرارة (T_1) ($25\ ^oC$) وضغط (1000 Pa)

الحل

....

....

....

....

....

....

....

قانون جاي – لوساك للحجوم المتحدة
Gay-Lussac's Law of Combining Volumes
العلاقة بين أحجام الغازات باستخدام المعادلات

تستخدم المعادلة الكيميائية التي تدل على تفاعل أو إنتاج مادتين أو أكثر في الحالة الغازية للدلالة على أحجام الغازات التي تشارك في التفاعل وهناك علاقة بين الأحجام وبين عدد الجزيئات المشار إليها في المعادلة حيث يمكن تعيين الأحجام دون الرجوع الى كتل الغازات المتفاعلة.

ولقد اعتبرنا في الجزء السابق أنه، عندما تخلط غازات، فإنها لا تتفاعل مع بعضها. ولكنها أحياناً تتفاعل. فمثلاً عندما تمرر شرارة خلال خليط من غازي الهيدروجين، والأكسجين فإن التفاعل يحدث ليكون ماء في الحالة الغازية.

$$2H_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{شرارة}} 2H_2O(g)$$

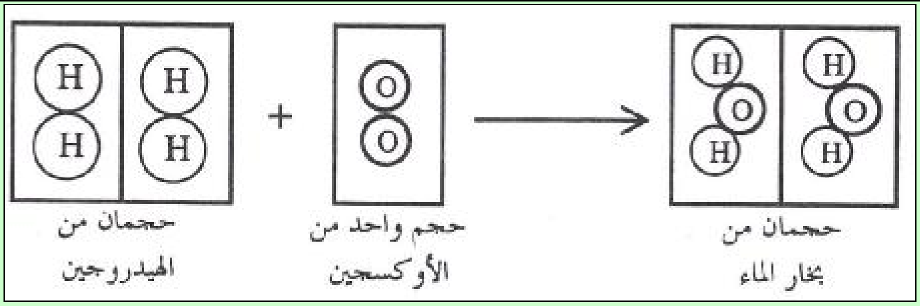
وبالمثل فإنه عندما يعرض خليط من الهيدروجين والكلور الى ضوء فوق بنفسجي، فإن تفاعلاً يحدث ويتكون غاز كلوريد الهيدروجين.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{\text{ضوء فوق بنفسجي}} 2HCl(g)$$

ويلاحظ في أي من مثل هذا التفاعل الذي يتضمن غازات، عند درجة حرارة وضغط ثابتين، أن الحجوم التي تتفاعل فعلاً من الغازات المنفردة تكون مضاعفات بسيطة لبعضها البعض.

مثال توضيحي (١٩)

كمثال مميز فإنه بالنسبة للتفاعل بين الهيدروجين والأكسجين لتكوين الماء يتفاعل حجمان من الهيدروجين (H_2) مع حجم واحد من الأكسجين(O_2) لتكوين حجمين من بخار الماء(H_2O) كما في الشكل (٥٣)



شكل ٥٣

وتكون معادلة التفاعل كالتالي :

$$2\,H_2(g) \quad + \quad O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$$
$$2\text{ Volumes} + 1\text{Volume} \longrightarrow 2\text{ Volumes}$$

ومن السهل فهم قانون غاي – لوساك ، **حيث أن حجوم المواد المتفاعلة والناتجة الغازية تحدث بنفس نسب عوامل المعادلة الموزونة.** وعندما تكون وحدة الحجم هي (L) يلزم (2 L) من الهيدروجين لكل (1 L) من الأكسجين لينتج (2 L) من الماء :

$$2H_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{شرارة}} 2H_2O(g)$$
$$2\text{ L} \qquad 1\text{L} \qquad\qquad 2\text{ L}$$

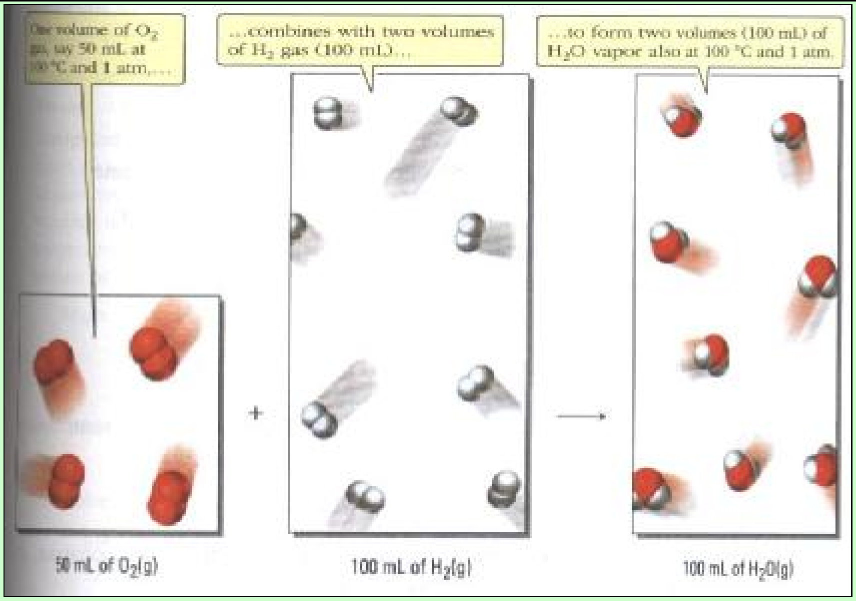


Fig. 54 : Law of combining volumes. When gases at the same temperature and pressure combine with one another, their volumes are in the ratio of small whole numbers.

مثال توضيحي (٢٠)

عند اتحاد الكلور (Cl_2) مع الهيدروجين (H_2) ، فإن كلوريد الهيدروجين الناتج HCl يحتوي على نفس الأعداد من ذرات الهيدروجين والكلور. وهذه الأعداد من الذرات جاءت من غازي الهيدروجين والكلور. وحسب قانون أفوجادرو فإن لهذه الأعداد من ذرات الهيدروجين أو ذرات الكلور حجوماً متساوية.

وفي التفاعل بين الهيدروجين والكلور، فإن كل لتر من الهيدروجين يتطلب (1 L) من الكلور، ويتكون (2 L) من كلوريد الهيدروجين :

$$H_2(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{\text{ضوء فوق بنفسجي}} 2HCl(g)$$

1 L 1 L 2 L

ويدعم هذا القول قانون جاي لوساك حيث أن حجم معين من الهيدروجين يحتاج الى نفس الحجم من الكلور كما أن ذلك يدعم القول بأن الهيدروجين يتكون من ذرات عددها (٢) أي ثنائي الذرية، وكذلك غاز الكلور.

فلو افترضنا أن الهيدروجين أحادي الذرية وكذلك الكلور أحادي الذرية، فإن لتراً واحداً من الهيدروجين (به نفس العدد من الذرات كما هو في الكلور) يتفاعل مع لتر واحد من الكلور والناتج هو لتر واحد من كلوريد الهيدروجين، وهذا يخالف الواقع حيث أن غاز كلوريد الهيدروجين الناتج حجمه (2 L) وهذا لا يحدث إلا إذا كان الهيدروجين والكلور ثنائي الذرية، بحيث يعطي عند التفاعل (2 L) من كلوريد الهيدروجين.

مثال توضيحي (٢١)

حجم واحد من النيتروجين يمكن أن يتفاعل مع ثلاثة حجوم من الهيدروجين ليكون حجمين من الأمونيا

$$N_2(g) \quad + \; 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$
$$1\text{ volume} + \; 3\text{ volumes} \longrightarrow 2\text{ volumes}$$

مثال توضيحي (٢٢)

حجم واحد من الميثان يتفاعل مع (يحترق في) حجمين من الأكسجين ليعطي حجم واحد من ثاني أكسيد الكربون وحجمين من البخار

$$CH_4(g) \quad + \; 2\,O_2(g) \longrightarrow \quad CO_2(g) \; + \; 2H_2O$$
$$1\text{ volume} \; + \; 2\text{ volumes} \longrightarrow 1\text{volume} + 2\text{ volumes}$$

مثال توضيحي (٢٣)

كبريت (صلب) يتفاعل مع حجم واحد من الأكسجين ليشكل حجم واحد من ثاني أكسيد الكبريت :

$$S(s) \quad + \; O_2(g) \longrightarrow \quad SO_2(g)$$
$$1\text{ volume} \longrightarrow 1\text{volume}$$

مثال توضيحي (٢٤)

أربعة أحجام من الأمونيا تحترق في خمس حجوم من الأكسجين لينتج أربعة حجوم من أكسيد النيتريك وستة حجوم من البخار:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

$$4 \text{ volumes} + 5 \text{ volumes} \longrightarrow 4 \text{ volumes} + 6 \text{ volumes}$$

مثال توضيحي (٢٥)

$4NH_3(g)$ +	$3O_2(g) \rightleftharpoons$	$2N_2(g)$ +	$6H_2O(g)$
4 molecules	3 molecules	2 molecules	6 molecus
4 Volumes	3 Volumes	2 Volumes	6 Volumes
4 L	3 L	2 L	6 L
4 m^3	3 m^3	2 m^3	6 m^3

ويجب أن نعترف أن حسابات حجم الغاز تتطلب معلومات أكثر مثل : معرفة ظروف الحرارة والضغط (أو فرضها) لمعرفة أي المواد موجود في حالة غازية ، معرفة صيغ هذه الغازات التي تدل على العدد الصحيح للذرات في جزيئات الغاز.

فمثلاً إذا قيست أحجام الغازات المتفاعلة والغازات الناتجة عن التفاعل في المعادلة السابقة عند الضغط الجوي ولكن عند درجة حرارة أعلى من 100 °C، فإن 7 وحدات حجم من المواد المتفاعلة ($4NH_3 + 3O_2$) تؤدي الى الحصول على 8 وحدات حجم من المواد الناتجة (بخار $2N_2 + 6\ H_2O$) ، بينما عند الظروف القياسية (0 °C) نجد أن 8 حجم من بخار الماء يتكثف ليشغل حجماً يمكن التغاضي عنه وقدره (0.005) بنفس الوحدات، من الماء في حالة السائل، ولذا فإن حجم (4 $NH_3 + 3\ O_2$) تؤدي الى الحصول على 2 وحدات حجم ($2N_2$) من النواتج في الحالة الغازية.

وقد قام العالم غاي- لوساك ، وكان مهتماً بدراسة المناطيد، بدراسة المؤثرات على حجم الغاز وخواص الغازات. وقد توصل غاي- لوساك (1809) الى قانون الحجوم المدمجة (المتحدة) أو المضافة (Combining Volumes) والذي ينص على أنه :

" عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين فإن حجوم الغازات المتفاعلة والناتجة مع بعضها البعض تكون بنسب عددية بسيطة"

أو بعبارة أخرى :

عند ضغط، ودرجة حرارة معينتين، فإن الغازات تتحد بنسبة بسيطة من حيث الحجم، ويحمل حجم أي منتج غازي نسبة عددية صحيحة لذلك الخاص بأي غاز متفاعل.

At constant temperature and pressure, the volumes of reacting gases can be expressed as a ratio of simple whole numbers.

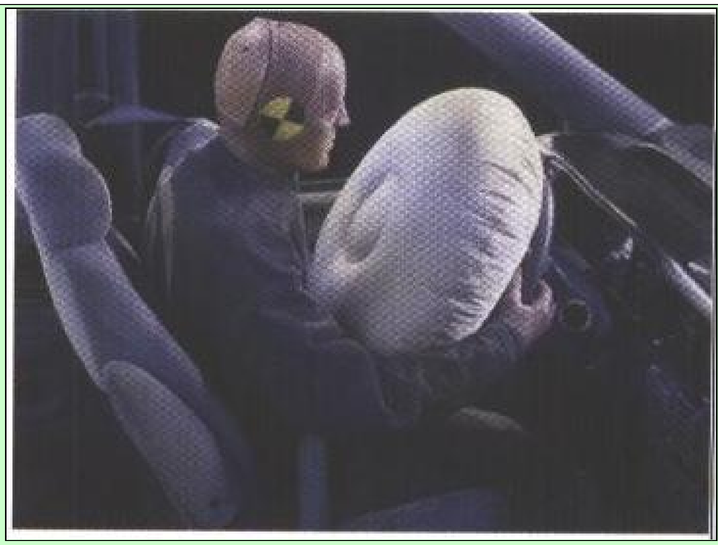


Fig. 55 : Automobile air bags are inflated with N_2 gas produced by decomposition of sodium azide



Fig. 56 : The nitrogen gas formed in the rapid reaction :

$$\underbrace{2NaN_3(s)}_{\text{sodium azide}} \xrightarrow{\text{decomposition}} 2Na(s) + 3N_2(g)$$

fills an automobile air bag during a collision. The air bag fills within 1/20th of a second after a front nt collision.

The rapid decomposition of sodium azide, NaN_3, results in the formation of a large volume of nitrogen gas. The reaction is triggered electrically in this air bag.

تطبيقات على قانون جاي – لوساك للحجوم المتحدة

مثال (٢٦)

ما هو حجم الأكسجين (STP) اللازم لاحتراق ($4.5\ dm^3$) من البيوتان (C_4H_{10}) ، احتراقاً كاملاً ، عند STP؟ (**البيوتان هو الوقود المستعمل في ولاعة السجائر**).

الحل

نكتب معادلة كيميائية متوازنة :

$$2C_4H_{10} + 13O_2 \longrightarrow 8CO_2 + 10H_2O$$

ومن الحجم المولاري فإن :

$$1mol\ C_4H_{10} \longrightarrow 22.4\ dm^3$$

$$n\ C_4H_{10} \longrightarrow 4.5dm^3$$

$$n\ C_4H_{10} = 1mol \times \left(\frac{4.5\ dm^3}{22.4\ dm^3}\right)$$

$$n\ C_4H_{10} = 0.201mol$$

ثم نحسب عدد مولات الأكسجين فمن المعادلة :

$$2\ mol\ C_4H_{10} \longrightarrow 13\ mol\ O_2$$

$$0.201\ mol \longrightarrow n\ O_2$$

$$\Rightarrow n_{O_2} = \frac{0.201\ mol\ C_4H_{10} \times 13\ mol\ O_2}{2\ mol\ C_4H_{10}} = 1.31\ mol\ O_2$$

ولحساب حجم O_2 نستعمل الحجم المولاري للغاز عند STP

$$1mol\ O_2 \longrightarrow 22.4\ dm^3$$

$$1.31\ mol\ O_2 \longrightarrow VO_2$$

$$V_{O_2} = \frac{1.31mol\ O_2 \times 22.4\ dm^3\ O_2}{1mol\ O_2}$$

$$V_{O_2} = 29.3\ dm_3\ O_2$$

مثال (٢٧)

يحتوي منظف مصاريف المياه " درانو" قطعاً صغيرة من الألومنيوم الذي يتفاعل مع NaOH (المكون الرئيس لهذا الصنف) لينتج فقاعات من الهيدروجين. ويفترض أن هذه الفقاعات قد صممت لإثارة المزيج والإسراع في تأثيره. ما هو حجم الهيدروجين (cm^3) عند (STP) الذي سيتم اطلاقه عند إذابة 0.15 g من Al، علماً بأن : (الكتلة الذرية لمول من Al = 27 g/mol).

الحل

معادلة التفاعل :

$$2Al + 2OH^- + 2H_2O \longrightarrow 3H_2 \uparrow + 2AlO_2^-$$

نحول وزن Al الى مولات حيث :

$$n_A = \frac{m\ Al}{Aw\ Al}$$

$$n_{Al} = \frac{0.150}{27} = 5.56 \times 10^{-3}\ \text{mol of Al}$$

ومن المعادلة فإن :

$$2\ \text{mol Al} \longrightarrow 3\ \text{mol}\ H_2$$

$$5.56 \times 10^{-3}\text{mol Al} \longrightarrow nH_2$$

$$nH_2 = \frac{5.56 \times 10^{-3}\ \text{mol Al} \times 3\text{mol}\ H_2}{2\ \text{mol Al}}$$

$$nH_2 = 8.34 \times 10^{-3}\text{mol}$$

ومن المعلوم أن حجم مول واحد من H_2 عند STP = $22.4\ dm^3$

وبالتالي فإن :

$$1\text{mol}\ H_2 \longrightarrow 22.4\ dm^3$$

$$8.34 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ H_2 \longrightarrow V\ H_2$$

$$V_{H_2} = \frac{8.34 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ H_2 \times 22.4\ dm^3}{1\text{mol}\ H_2}$$

$$V_{H_2} = 0.187\ dm^3\ H_2$$

$$V_{H_2} = 187\ cm^3\ H_2$$

$$\text{where}\ \ 1\ dm^3 = 1000\ cm^3$$

ثالثاً : العلاقة بين الحجم (V) والكمية (n)
The Quantity –Volume Relationship
قانون غاي - لوساك وقانون أفوجادرو (1811)
Avogadro's Law and the Standard Molar Volume

نلاحظ أنه كلما أضفنا مزيداً من الغاز للبالونات أو لإطار سيارة فإنه تزداد أحجامها، مما يدعونا للاستنتاج أن العوامل المؤثرة على حجم الغاز ليست فقط الضغط (قانون بويل) ودرجة الحرارة (قانون تشارلز) بل كمية الغاز(n) أيضاً.

وبعد التوصل الى قانون الحجوم المدمجة لغاي لوساك بفترة قصيرة (بضع سنوات – عام 1811) قام العالم أفوجادرو (Amadeo Avogadro) بتفسير ملاحظات غاي-لوساك وذلك بأن اقترح ما يعرف بفرضية أفوجادرو Avogadro's Hypothesis حيث أن وجود نسب بسيطة بين الحجوم المتحدة للغازات يؤدي الى الاقتراح بأنه توجد علاقة بسيطة بين حجم الغاز، وعدد جزيئاته.

وتنص فرضية (postulation) أفوجادرو (مبدأ أفوجادرو) التي اقترحها عام (1811) :

" عند نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة تحتوي الحجوم المتساوية (V) من الغازات المختلفة على نفس العدد من الجزيئات (N) (أو الذرات في حالة الغازات وحيدة الذرة) ".

Avogadro postulated that :
At the same temperature and pressure, equal volumes of all gases contain the same number of molecules.

وكثير من التجارب أظهرت أن فرضية أفوجادرو (Avogadro's hypothesis) دقيقة في حدود خطأ بحوالي (± 2 %) وذلك التعبير يعرف الآن بقانون أفوجادرو (Avogadro's Law).

وهذا القانون لا يعني أن تكون حجوم الجزيئات نفسها متساوية ولكنها تدل على **أن الغازات إذا تساوت حجومها تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة، كان**

عدد جزيئاتها متساوياً ولا بأس من اختلاف حجوم الجزيئات نفسها على حساب الفراغ الكائن بينها.

وتقع أهمية هذا القانون في أنه يساعد على تتبع التغيرات في عدد الجزيئات التي تحدث أثناء تفاعل كيميائي، وذلك بقياس التغيرات في الحجم الكلي (أو الضغط).

ولا تكون هذه العلاقة صحيحة إلا إذا قيست كمية الغاز بعدد المولات.

مثال توضيحي (٢٨)

عدد الجزيئات في 5 mol من غاز H_2 = عدد الجزيئات الموجودة في 5 mol من غاز (O_2). بينما عدد الجزيئات من غاز H_2 في كمية من 5 g $\neq$ عدد الجزيئات من غاز الأكسجين (O_2) في كمية 5 g ، بسبب أن عدد المولات في كلا الكميتين مختلف :

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{Mw_{H_2}} = \frac{5\ g}{2 \times 1\ g\ mol^{-1}} = 2.5\ mol$$

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{5\ g}{2 \times 16\ g\ mol^{-1}} = 0.156\ mol$$

$$\Rightarrow n_{H_2} \neq n_{O_2}$$

$$\Rightarrow N_{O_2} \neq N_{O_2}$$

ويمكن أن يصاغ قانون أفوجادرو كالتالي

(إن حجم الغاز عند درجة حرارة وضغط ثابتين يتناسب طردياً مع عدد المولات للغازات).

Avogadro's Law can also be stated as follows :
At constant temperature and pressure, the volume, V, occupied by a gas sample is directly proportional to the number of moles, n, of gas

$V \alpha n$

$V = K n$

$$\frac{V}{n} = K \quad \text{(constant P, T)}$$

وهذا معناه أن مضاعفة عدد المولات يضاعف حجم الغاز عند نفس الظروف من الحرارة والضغط.

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

أو

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

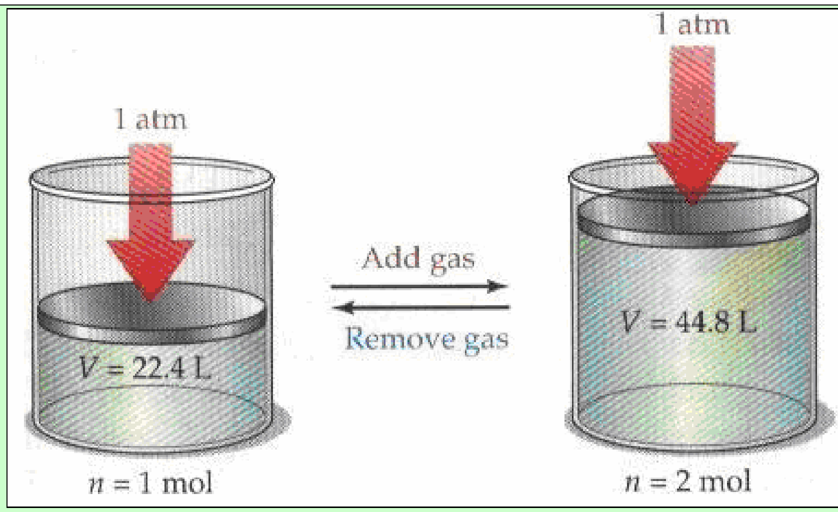


Fig. 57 : Avogadro's law. At constant T and P, the volume of an ideal gas increases proportionately as its molar amount increases. If the molar amount is doubled, the volume is doubled. If the molar amount is halved, the volume is halved.

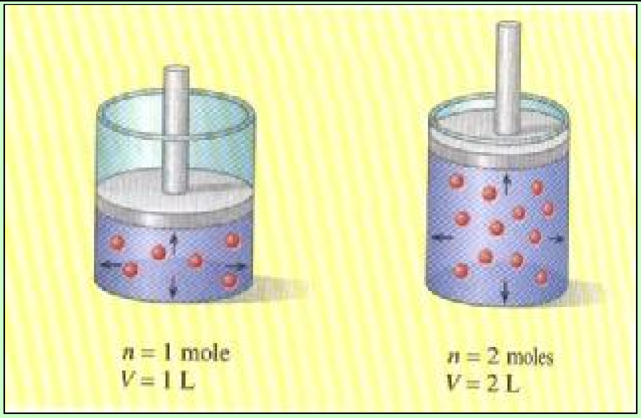


Fig. 58 : Avogadro's law : The volume of a gas is directly related to the number of moles of the gas. If the number of moles is doubled, the volume must double at constant temperature and pressure.

وبفرض وجود غازين مختلفين (A, B) تحت الضغط ودرجة الحرارة نفسها فإن المعادلة $V = K\,n$ تكون الآتي:

$$V_A = K.\,n_A$$
$$V_B = K.\,n_B$$

حيث أن (V_A, V_B) تمثل حجوم الغازين (A, B) على التوالي للكميات (n_A, n_B)

ولو فرضنا أن عدد مولات الغازين متساوية فإن : $n_A = n_B$

وتحت نفس الضغط ودرجة الحرارة وجد أفوجادرو بأن حجوم الغازين (A, B) تتساوى أي أن:

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{\cancel{K}.\,\cancel{n}_A}{\cancel{K}.\,\cancel{n}_B} = 1$$
$$\Rightarrow V_A = V_B$$

أي أن :

تحتوي المولات المتساوية العدد من الغازات المختلفة على الحجم نفسه عند تساوي الضغط ودرجة الحرارة.

تفسير قانون جاي لوساك من مبدأ أفوجادرو

مثال توضيحي (٢٩)

عندما يتحد الهيدروجين مع الكلور، فإنه يمكن، بواسطة التحليل الكيميائي، إثبات أن كلوريد الهيدروجين الناتج، يحتوي أعداداً متساوية من ذرات الهيدروجين، والكلور. وهذه الأعداد المتساوية من ذرات (H, Cl)، تأتي من الجزيئات الأصلية لغاز الهيدروجين، وغاز الكلور. وإذا اعتبرنا أن كلاً من جزيئات الهيدروجين، والكلور ثنائية الذرة، فإنه يلزم أعداداً متساوية من جزيئات الهيدروجين والكلور بالنسبة للتفاعل. وطبقاً لمبدأ أفوجارو، فإن هذه تشغل حجوماً متساوية، متسقة بذلك مع الملاحظة، بأن الحجوم المتحدة من غازي الهيدروجين والكلور تكون متساوية.

ويمكن إثبات الإفتراض بأن جزيئات الهيدروجين، والكلور، هي ثنائية الذرية، يكون مفضلاً على أحادية الذرية، كما يلي :

إذا كان الهيدروجين أحادي الذرية، أي يتكون من ذرات (H) فردية، وإذا كان الكلور أيضاً أحادي الذرية، فإن (1 L) من الهيدروجين (ذرة n) سوف يتحد مع (1 L) من الكلور (ذرة n) ليعطي (1 L) من غاز (HCl) (جزيئ n) . ويكون ذلك متعارضاً مع الملاحظة بأن حجم (HCl) المتكون يكون مرتين قدر الحجم المتفاعل من الهيدروجين أو من الكلور. ومن الضروري حينئذ أن تكون جزيئات الهيدروجين وكذلك الكلور أكثر تعقيداً من أحادية الذرة. وإذا كان الهيدروجين، وكذلك الكلور ثنائي الذرية فإن (1 L) (جزيء n أو ذرة 2n) سوف يتحد مع (1 L) من الكلور (جزيء n أو ذرة 2n)، لتكوين (2 L) من كلوريد الهيدروجين (2n جزيء). ويتفق ذلك مع التجربة(١).

وطبقاً لما أعلن لأول مرة بواسطة ستانيسلاو كانيزارو (1858) فإنه يمكن استخدام مبدأ أفوجادرو كأساس لتحديد الأوزان الجزيئية. وإذا احتوى غازان عند نفس درجة الحرارة والضغط على نفس العدد من الجزيئات في حجمين متساويين، فإن كتلتي

الحجمين المتساويين تعطى مباشرة الكتل النسبية للنوعين من الجزيئات. فمثلاً عند (STP) يلاحظ أن (1 L) م غاز (X)، يزن (0.0900 g)، بينما يزن (1 L) من الأكسجين (1.43 g). وحيث أن عدد الجزيئات هو نفسه في كلتي العينتين، فإنه طبقاً لمبدأ أفوجادرو، يجب أن يكون كل جزيء (X) أثقل من كل جزيء أكسجين بمقدار (0.0900/1.43) أو (0.0630) مرة. ونظراً لأن لجزيء الأكسجين ثنائي الذرية وزناً جزيئياً قدره (32.00 amu)، فإن الوزن الجزيئي للغاز X يكون (0.0630) مرة مثل (32.00) أو (2.016 amu).

وقد أثبتت التجارب أن : 22.414 L (أو اختصاراً 22.414 L) من أي غاز عند درجة الصفر المئوي 0 °C وضغط جوي واحد (1 atm) تحوي 6.023×10^{23} من جزيئات أو ذرات الغاز (وهذا العدد يعرف بعدد أفوجادرو N_A). أي أن المول من أي غاز عند (STP) يشغل حجماً قدره 22.414 L ويعرف ذلك بالحجم المولاري للغاز.

---

(١) اعتقد دالتون بأن الماء يحتوي على (H) واحدة لكل (O). وكان من الممكن تصحيح هذا الخطأ عن طريق الإستنتاج التالي : يتفاعل حجمان من الهيدروجين مع حجم من الأكسجين لتكوين حجمين من الماء في الحالة الغازية، وحيث أن حجماً واحداً من الأكسجين يعطي حجمين من الماء، فإن جزيء الأكسجين يجب أن يحتوي عدداً زوجياً من ذرات الأكسجين. وإذا كان الأكسجين مثل الهيدروجين ثنائي الذرة، فإن الحقيقة بأن حجمين من الهيدروجين يلزمان لكل حجم من الأكسجين، تنطوي بداهة على أن جزيء الماء يحتوي على عدد من ذرات الهيدروجين ضعف عدد ذرات الأكسجين.

الحجم المولي أو المولاري (Molar Volume) :

وفق مبدأ أفوجادرو فإن المول من أي غاز يشغل الحجم نفسه عند درجة حرارة وضغط معينين. وقد وجد بالتجربة أن متوسط الحجم الذي يحتله مول واحد من غاز عند STP هو 22.414 dm^3 (وهو نفسه بوحدة اللتر)، وهذا هو الحجم المولاري (Molar Volume) لغاز مثالي عند (STP) . أما بالنسبة للغازات الحقيقية فإن الحجم المولاري يتراوح حول هذا المتوسط.

حجم مول واحد من أي غاز عند ثبوت درجة الحرارة والضغط يسمى بالحجم المولي أو الحجم المولاري (Molar Volume) ويساوي 22.414 L أو اختصاراً 22.4 L عند STP
the standard molar volume of an ideal gas is taken to be 22.414 liters per mole at STP

جدول ١٤ : الحجوم المولارية لغازات عند نفس درجة الحرارة والضغط.

Gas **الغاز**		Formula **الصيغة**	g/mol	**الحجم المولاري القياسي** Standard Molar Volume, V_m (L/mol)	**الكثافة*** Density at STP (g/L)
Ideal Gas	**الغاز المثالي**			**22.414**	
Oxygen	**أكسجين**	**O_2**	**32.00**	**22.394**	**1.429**
Nitrogen	**نيتروجين**	**N_2**	**28.01**	**22.404**	**1.250**
Hydrogen	**هيدروجين**	**H_2**	**2.02**	**22.428**	**0.090**
Helium	**هيليوم**	**He**	**4.003**	**22.426**	**0.178**
Neon	**نيون**	**Ne**	**20.18**	**22.425**	**0.900**
Argon	**آرجون**	**Ar**	**39.95**	**22.393**	**1.784**
Carbon dioxide	**ثاني أكسيد الكربون**	**CO_2**	**44.01**	**22.256**	**1.977**
Ammonia	**نشادر(أمونيا)**	**NH_3**	**17.03**	**22.094**	**0.771**
Chlorine	**كلور**	**Cl_2**	**70.91**	**22.063**	**3.214**

Deviations in standard molar volume indicate that gases do not behave ideally.
*** Experimentally determined densities of several gases at standard temperature and pressure.**

حساب الحجم المولاري :

الحجم المولاري(V_m) لعينة – أي عينة ليست فقط غازاً – هو الحجم المشغول (Volume Occupied) مقسوماً على عدد المولات (n) من الذرات، الجزيئات، أو الوحدات الصيغية (Formula Units) :

$$\text{Molar Volume} = \frac{\text{Volume Occupied}}{\text{Number of Moles}}$$

$$V_m = \frac{V}{n}$$

نلاحظ ، أنه بغض النظر عن ماهية الغاز، فإن الحجوم المولارية تقريباً جميعها متشابهة. والاختلافات صغيرة تحت الظروف العادية :

(Differences are Small Under Normal Conditions)

وتصبح أصغر كلما انخفض ضغط الغاز

.(Become Smaller as the Pressure of the Gas is Reduced)

ونرى أن الحيود الأعظم يحدث بالنسبة للغازات سهلة الإسالة إلى أبعد حد، مثل الكلور، وثاني أكسيد الكربون.

ويمكن الحصول على القيم للحجوم المولارية في الجدول (١٤) من قياسات تجرى على غازات عند درجات حرارة مرتفعة، وضغوط منخفضة (حيث يكون سلوك الغاز تقريباً مثالياً الى حد كبير)، وذلك بالإستكمال الى (STP) باستخدام قانوني بويل، وتشارلز.

مثال (٣٠)

يشغل مول واحد من غاز حجماً قدره (27.0 L) وكثافته (1.41 g/L) عند ضغط ودرجة حرارة معينين. ما هو الوزن الجزيئي للغاز؟ وما كثافة الغاز عند STP؟

الحل

ج) الوزن الجزيئي = 38.1 g/mol، الكثافة عند STP = 1.70 g/L

مثال (٣١)

احسب كتلة جزيء الأكسجين (O_2) عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة.

$(P = 760\ mmHg,\ T = 273\ K)$

الحل

$$n = \frac{N}{N_A} \Rightarrow \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{N}{N_A}$$

$$m_{O_2} = \frac{Mw_{O_2} \times N}{N_A} = \frac{32\ g\ mol^{-1} \times 1\ molecule}{6.023 \times 10^{23}\ molecules\ mol^{-1}} = 5.31 \times 10^{-23}\ g$$

مثال (٣٢)

يبلغ حجم مول واحد من غاز ما $(V_1 = 10\ L)$عند ضغط محدد ودرجة حرارة محددة ، فما حجم (V_2) عشر مولات $(n_2 = 10\ moles)$ من هذا الغاز عند نفس الظروف؟

الحل

بتطبيق العلاقة :

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

$$V_2 = V_1\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

$$V_2 = 10\ L\left(\frac{10\ \cancel{mol}}{1\ \cancel{mol}}\right) = 100\ L$$

مثال (٣٣)

ما الحجم المولي (V_2) لغاز الأكسجين (O_2) عند درجة حرارة الغرفة (T_2 = 25 °C) (علماً بأن حجم مول منه عند الظروف القياسية (STP) يساوي (V_1 = 22.4 L)، والظروف القياسية هي : (P = 1 atm, T = 273 K)

الحل

المطلوب هنا حجم واحد مول من غاز الأكسجين (V_m) عند 298 K (25 ºC)، ومن المعلوم أن حجم واحد مول من أي غاز عند درجة حرارة (0 ºC = 273 K) يساوي 22.4 L، وبتطبيق قانون تشارلز فإن :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_m}{T_2}$$

$$\frac{22.4\ L}{273\ K} = \frac{V_m}{298\ K}$$

$$V_m = 22.4\ L\left(\frac{298K}{273K}\right)$$

$$V_m = 24.45\ L$$

رابعاً : العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة (قانون الحجم الثابت)
P-T Relationship
The Constant Volume Law
قانون غاي لوساك (قانون آمونتونز)
Amonton's Law (1703)
Gay-Lussac's Law (1802)

إذا سخن حجم معين من غاز في إناء مغلق ثابت الحجم (صلب مثلاً) فإن الحجم في هذه الحالة لا يتمدد، ولكن سوف تتحرك جزيئاته أكثر مما كانت عليه في الحالة السابقة ويزداد التردد وشدة الضربات مع الجدار أو مع جزيء آخر (Violent Collisions) ويعني ذلك أن الضغط سوف يزداد ويعبر عن تلك بالعلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الحجم.

ويمكن التعبير عن هذه العلاقة بما يلي :

" يتناسب ضغط (P) كتلة معينة من غاز تناسباً طردياً مع درجة حرارتها المطلقة (T) عند ثبوت الحجم".

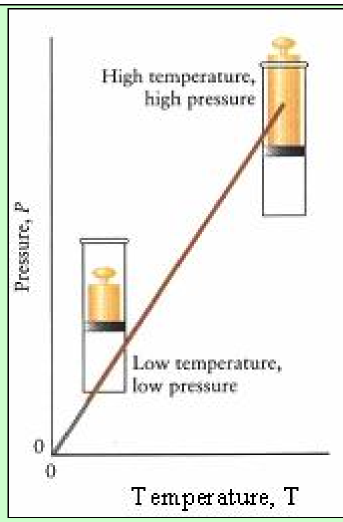


Fig. 59 : The pressure of a fixed amount of gas in a vessel of constant volume is proportional to the absolute temperature. The pressure extrapolates to 0 at T = 0 on the Kelvin scale.

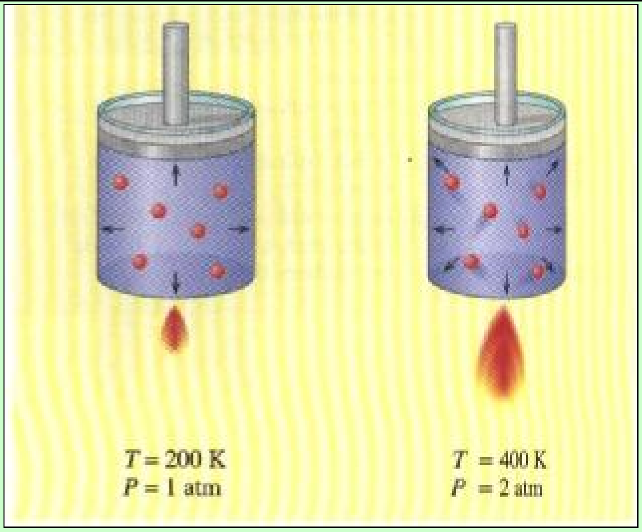


Fig. 60 : Charles's law : The Kelvin temperature of a gas is directly related to the volume of the gas when there is no change in the pressure. When the temperature increases making the molecules move faster, the volume must increase to maintain constant pressure.

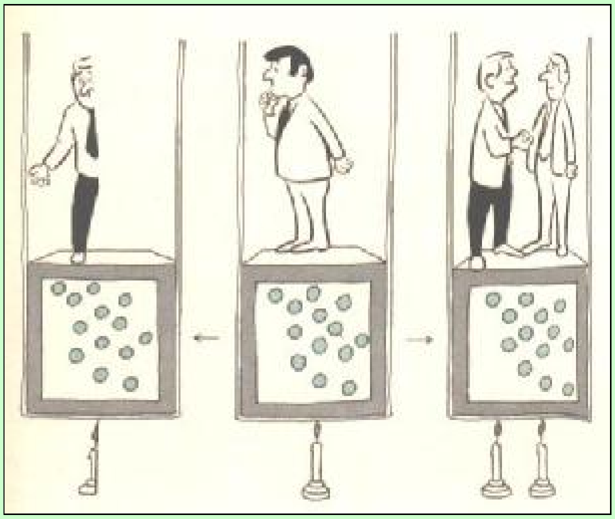


Fig. 61 : A demonstration of Gay-Lussac's Law. Volume is constant.

ويعبر عن قانون غاي لوساك رياضياً :

$$P \; \alpha \; T \;\Rightarrow\; \frac{P}{T} = K$$

حيث K ثابت الغاز بالنسبة لحجم معين منه ويتغير بتغير الحجم عند درجات حرارة مختلفة وعموماً يمكن كتابتها على الصورة:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad or \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

وهذه العلاقة مفيدة في حساب ضغط الغاز عند تسخينه في أواني مغلقة ثابتة الحجم، فنلاحظ مثلاً أن بعض العبوات المغلقة (مثل البخاخات) يكتب عليها (لا تخزن فوق 50 °C) وذلك لأنها عندما تسخن العبوة يزداد ضغط الغاز بالداخل وقد يؤدي ذلك الى انفجار العبوة.

وبرسم العلاقة بين الضغط (P) مقابل درجة الحرارة المطلقة (T) عند ثبوت الحجم نحصل على خط مستقيم وكل خط في المنحنى (isochore) له ميل معين ويكون الميل أقل عندما يكون الحجم أكبر.

تطبيقات على العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة

مثال (٣٤)

إناء سعته (10 L)، مليء بغاز ما حتى وصل ضغط الغاز (1 atm) عند درجة حرارة (25 °C)، ما هو ضغط الغاز في الإناء لو تم التسخين حتى درجة حرارة 75 °C؟

الحل

	الحالة الأولية (الإبتدائية) (1)	الحالة النهائية (2)
P	**1 atm**	**P_2**
T	**298 K**	**348 K**
V	**constant**	**constant**
n	**constant**	**constant**

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\Rightarrow P_f = P_i\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 1 \times \left(\frac{348}{298}\right) = 1.17 \text{ atm}$$

مثال (٣٥)

ما ضغط الغاز، الذي كان أصلاً 115 kPa، إذا ما خفضت درجة الحرارة من (35 ^oC) الى (25 ^oC) مع بقاء الحجم ثابتاً؟

الحل

	الحالة الأولية (الإبتدائية) (1)	الحالة النهائية (2)
P	**115 KPa**	**P_2**
T	**35 + 273 = 308 K**	**298 K**
V	**constant**	**constant**
n	**constant**	**constant**

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$P_2 = P_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$P_2 = P_1 \times (\text{ratio of temperatures})$$

$$P_2 = 115\left(\frac{298}{308}\right) = 111.3 \text{ kPa}$$

نلاحظ أن درجة الحرارة (T_1) انخفضت لذلك فالضغط (P_1) ينخفض ويكون $(P_1 > P_2)$ ولكي تكون قيمة (P_2) أقل نحتاج الى ضرب (P_1) في معامل أقل من الواحد ولا يكون ذلك إلا بقسمة $\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$

$$P_2 = P_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 115 \times \left(\frac{298}{308}\right) = 111.3 \text{ kPa}$$

مثال (٣٦)

وضعت عينة من غاز في إناء عند (30 ºC) وكان الضغط (3 atm)، فاحسب كم سيكون الضغط لهذه الكمية عند (0 ºC).

الحل

	الحالة الأولية (الإبتدائية) (1)	الحالة النهائية (2)
P	3 atm	P_2
T	30 + 273 = 303 K	0 + 273 = 273 K
V	constant	constant
n	constant	constant

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$P_2 = P_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$P_2 = 3\text{ atm} \times \left(\frac{0 + 273}{30 + 273}\right)$$

$$P_2 = 3\text{ atm} \times \left(\frac{273\text{ K}}{303\text{ K}}\right)$$

$$P_2 = 2.7\text{ atm}$$

وبنفس الطريقة يمكن حل هذه المسألة بطريقة ضرب الضغط الإبتدائي في (Temperature Ratio). وبما أن درجة الحرارة انخفضت فبالتالي فإن الضغط النهائي سيكون أقل من الضغط الإبتدائي، لذلك لجعل قيمة P_1 تنخفض نضربها في نسبة من درجة الحرارة تكون أقل من الواحد وذلك بقسمة درجة الحرارة الصغرى على الكبرى أي $\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$:

$$P_2 = P_1 \times (\text{temperature ratio})$$

$$P_2 = P_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$P_2 = 3 \text{ atm} \times \left(\frac{273 \text{ K}}{303 \text{ K}}\right)$$

$$P_2 = 2.7 \text{ atm}$$

مثال (٣٧)

إطار سيارة يحتوي على هواء ضغطه 4 atm عند 30 ºC وبعد سير السيارة ارتفعت درجة حرارة الإطار الى 54 ºC، فكم سيكون ضغط الهواء داخل الإطار (بافتراض ثبات الحجم).

الحل

	الحالة الأولية (الإبتدائية) (1)	الحالة النهائية (2)
P	**4 atm**	**P_2**
T	**30 + 273 = 303 K**	**54 + 273 = 327 K**
V	**constant**	**constant**
n	**constant**	**constant**

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$P_2 = P_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$P_2 = 4 \text{ atm}\left(\frac{327 \not{K}}{303 \not{K}}\right)$$

$$P_2 = 4.32 \text{ atm}$$

ويمكن حل المسألة بضرب الضغط الإبتدائي في (Temperature Ratio) وبما أن درجة الحرارة قد ارتفعت فإن الضغط (P_2) سيزيد، وبالتالي فإنا نضرب الضغط الإبتدائي في نسبة (temperature ratio) بحيث تكون هذه النسبة أكبر من الواحد، ولا تكون كذلك إلا بقسمة T_2 على T_1 :

$$P_2 = P_1 \times \text{(temperature ratio)}$$
$$P_2 = P_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$
$$P_2 = 4\ \text{atm}\left(\frac{54 + 273}{30 + 273}\right)$$
$$P_2 = 4\ \text{atm}\left(\frac{327\ \text{K}}{303\ \text{K}}\right)$$
$$P_2 = 4.32\ \text{atm}$$

مثال (٣٨)

في إناء مغلق، ما درجة الحرارة اللازمة لتسخين غاز عند 5 ºC لكي يتضاعف الضغط.

الحل

نفرض أن الضغط الأولي $P_1 = P$ ، والضغط النهائي كما في السؤال ضعفه أي $P_2 = 2P$

وبتطبيق قانون آمونتونز :

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$
$$\frac{\cancel{P}}{2\cancel{P}} = \frac{(5 + 273)}{T_2}$$
$$\frac{1}{2} = \frac{578}{T_2}$$
$$T_2 = 2 \times 578 = 1156\ \text{K}$$

سادساً / العلاقة بين ضغط الغاز وكميته

P-n Relationship

العلاقة اللفظية بين (n, P) عند ثبوت (T, V) :

"يتناسب ضغط الغاز طردياً مع كميته عند ثبوت الحجم ودرجة الحرارة"

$$P \propto n$$

$$P = K\ n$$

$$\frac{P}{n} = K$$

$$\Rightarrow \frac{P_1}{n_1} = \frac{P_2}{n_2} \quad \text{or} \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

مثال (٣٩)

تحتوي اسطوانة غاز تجارية على (15 Kg) من الأكسجين (O_2) فإذا علمت أن ضغطها يبلغ (280 atm) عند درجة حرارة معينة، فكم سيصبح ضغطها عند نفس درجة الحرارة بعد أن يستهلك نصف كميتها؟

الحل

	الحالة الأولية (الإبتدائية) (1)	الحالة النهائية (2)
P(atm)	280 atm	P_2
n (mol)	n_{O2} = 15 × 103/32 = 468.75	½ × 468.75 = 234.75
V	constant	constant
T	constant	constant

وبتطبيق العلاقة بين الضغط وعدد المولات فإن :

$$\frac{P_1}{n_1} = \frac{P_2}{n_2}$$

$$P_2 = P_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$P_2 = P_1 \times (\text{ratio of temperatures})$$

$$P_2 = 3\left(\frac{273}{303}\right) = 2.7\ \text{atm}$$

سابعاً / العلاقة بين كمية الغاز ودرجة حرارته

n-T Relationship

العلاقة اللفظية بين (n, T) عند ثبوت (P, V) :

" عند ثبوت الحجم والضغط فإن العلاقة بين كمية الغاز ودرجة حرارته المطلقة تكون عكسية".

$$n \; a \; \frac{1}{T}$$

$$n = \frac{K}{T}$$

$$n\,T = K$$

$$\Rightarrow n_1T_1 = n_2T_2$$

ثامناً / معادلة القانون الموحد للغازات

The Combined Gas Law Equation

حالة الغاز يمكن تحديدها بدلالة كل من كميته (n)، وحجمه (V)، وضغطه (P) ودرجة حرارته (T) والمعادلة التي تصف حالة غاز ما بدلالة هذه الخواص تسمى بمعادلة الحالة للغاز.

يمكن دمج معادلات :

- قانون بويل الذي يربط بين الضغط والحجم لعينة غاز عند درجة حرارة ثابتة:

$$(P_1V_1 = P_2V_2)$$

- وقانون تشارلز الذي يربط بين الحرارة والحجم عند ضغط ثابت:

$$\left(\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}\right)$$

- وقانون غاي – لوساك (أو قانون آمونتونز) الذي يربط بين الضغط ودرجة الحرارة عند حجم ثابت :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

يمكن دمج العلاقات السابقة في معادلة منفردة كما يلي :

$$V \alpha T$$

$$V \alpha \frac{1}{P}$$

$$V \alpha T . \frac{1}{P}$$

$$V = \frac{K T}{P}$$

$$\frac{PV}{T} = K$$

و هذه العلاقة لا تكون صحيحة إلا عند ثبوت كمية الغاز (n = constant)

و هو قانون صالح فقط مادامت كمية الغاز (n) لم تتغير. وبالتالي يمكن كتابة هذه العلاقة للحالة الإبتدائية و النهائية لغاز كما يلي :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

ومن المعادلة :

$$\left(\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \right)$$

هناك ست متغيرات إذا علمت خمس منها يمكن حساب السادس.

وعندما :

١) $T_1 = T_2$ (T ثابتة) نحصل على قانون بويل: $(P_1V_1 = P_2V_2)$

٢) $V_1 = V_2$ (V ثابتة) نحصل على قانون غاي لوساك : $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$

٣) $P_1 = P_2$ (P ثابتة) نحصل على قانون تشارلز $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$

والظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة : (STP) (standard temperature and pressure)

هي :

(0 ºC = 273 K, 1atm = 101.325 KPa)

مثال (٤٠)

عينة من النيون تشغل حجماً قدره (10 L) عند (27 ºC) تحت ضغط (985 torr) ما الحجم الذي تشغله عند الظروف القياسية (Standard Conditions)؟

الحل

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\Rightarrow V_2 = V_1\left(\frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1}\right)$$

$$V_2 = 105\left(\frac{985\ \text{torr} \times 105\ \text{L} \times 273\ \text{K}}{760\ \text{torr} \times 300\text{K}}\right) = 124\ \text{L}$$

وبشكل بديل يمكن ضرب الحجم الأولي (V_1) بمعامل قانون بويل ومعامل قانون تشارلز.

- الضغط ينقص من (985 torr) الى (760 torr) (الحجم يزداد)، لذلك فمعامل قانون بويل هو (985torr/760 torr)

- درجة الحرارة تقل من 300 K الى 273 K (الحجم يزداد)، لذلك معامل قانون تشارلز يكون (273 K/300 K)

وبضرب الحجم الأولي بهذه العوامل (factors) يعطي نفس النتيجة.

$$V_2 = 105\ L \left(\frac{985\ torr}{760\ torr}\right) \times \left(\frac{273\ K}{300\ K}\right) = 124\ L$$

مثال (٤١)

عينة غاز تشغل (10.0 L) عند (24 ºC) تحت ضغط 80 KPa، عند أي درجة حرارة سيشغل الغاز 20 L، إذا زدنا الضغط الى (107 kPa)

الحل

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$T_2 = \frac{P_2V_2T_1}{P_1V_1} = \frac{107\ KPa \times 20.0\ L \times 513\ K}{80\ kPa \times 10.0\ L}$$

$$T_2 = 1.37 \times 10^3\ K\ (1.10 \times 10^3\ ^oC)$$

والحل بطريقة الضرب في المعامل :

$$T_2 = T_1\left(\frac{P_2}{P_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$T_2 = 513\ K\left(\frac{107\ kPa}{80\ kPa}\right) \times \left(\frac{20\ L}{10\ L}\right) = 1.37 \times 10^3\ K = 1.1 \times 10^3\ ^oC$$

مثال (٤٢)

ما الحجم المتوقع لغاز عند STP إذا وجد أنه يشغل حجماً مقداره $255\ cm^3$ عند درجة حرارة 25 ºC وضغط 85.0 KPa ؟

الحل

	الحالة الأولية (الإبتدائية)(1)	الحالة النهائية(2)
V	255cm^3	V_2
P	85.0 KPa	101.3 KPa
T	298 K	273 K

وبتطبيق العلاقة :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

ولإيجاد V_2:

$$V_2 = V_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right).\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = \frac{V_1 \ P_1 \ T_2}{P_2 \ T_1}$$

$$V_2 = \frac{255 \text{ cm}^3 \times 85.0 \text{ kPa} \times 273 \text{ K}}{101.325 \text{ kPa} \times 298 \text{ K}}$$

$$V_2 = 195.97 \approx 196 \text{ cm}^3$$

ويمكن حل المسألة بطريقة النسب :

$$V_2 = V_1 \times (\text{pressure ratio}) \times (\text{temperature ratio})$$

١) الضغط ارتفع من (85 kPa) الى (101.325 kPa) مما يعني أن الحجم (V_1) سيقل وفقاً لقانون بويل، وبالتالي فإنه يضرب في كسر أقل من الواحد

$$\left(\frac{P_1}{P_2} = \frac{85}{101.325}\right)$$

١) درجة الحرارة انخفضت من (25 °C) الى (0 °C) وبالتالي فإن الحجم (V_1) سينخفض وفقاً لقانون تشارلز وبالتالي فإن نسبة الحرارة يجب أن تكون أقل من الواحد تؤدي الى انخفاض قيمة الحجم أي :

$$\left(\frac{T_2}{T_1} = \frac{273}{298}\right)$$

وبالتالي فإن الحجم الجديد (V_2) :

$$V_2 = V_1 \text{ (pressure ratio) . (temperature ratio)}$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right) . \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = 255 \text{ cm}^3 \left(\frac{85.0}{101.325}\right) \times \left(\frac{273}{298}\right)$$

$$V_2 = 195.97 \approx 196 \text{ cm}^3$$

وهو الحجم عند (STP)

مثال (٤٣)

عينة من الغاز تمارس ضغطاً قدره (82.5 kPa) في وعاء حجمه 300 cm^3 عند (25 ºC) . ما الضغط الذي ستمارسه نفس عينة الغاز في وعاء حجمه (500 cm^3) عند درجة حرارة (50 ºC)؟

الحل

	الحالة الأولية (الإبتدائية)(1)	الحالة النهائية(2)
P	**82.5 KPa**	**P_2**
V	**300 cm^3**	**500 cm^3**
T	**298 K**	**323 K**

يمكن حل هذه المسألة مباشرة من العلاقة :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$P_1V_1T_2 = P_2V_2T_1$$

$$P_2 = \frac{P_1V_1T_2}{V_2T_1}$$

$$P_2 = \frac{82.5 \text{ kPa} \times 300 \text{ cm}^3 \times 323 \text{ K}}{500 \text{ cm}^3 \times 298 \text{ K}}$$

$$P_2 = 49.5 \text{ kPa}$$

حـــــــــل المـــــــــسألة باســـــــــتخدام علاقـــــــــة النـــــــــسب :

:(Volume Ratio) , (Temperature Ratio)

بشكل بديل يمكن ضرب الضغط الأولي (P_1) بمعامل قانون بويل ومعامل قانون تشارلز.

١) بسبب زيادة الحجم، ووفقاً لقانون بويل فإن الضغط سينقص لذلك نسبة الحجم تكون أقل من الواحد :

$$\left(\text{volume ratio} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{300}{500} \right)$$

٢) وبسبب زيادة درجة الحرارة ووفقاً لقانون غاي- لوساك فإن الضغط سيزداد وبالتالي نسبة الحرارة تكون أعلى من واحد :

$$\left(\frac{T_2}{T_1} = \frac{323}{298} \right)$$

وبالتالي :

$$P_2 = P_1 \text{ (volume ratio) . (temperature ratio)}$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right) . \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$P_2 = 82.5 \text{ kPa} \left(\frac{300}{500} \right) \times \left(\frac{323}{298} \right) = 49.5 \text{ kPa}$$

مثال (٤٤)

عينة من غاز النيون (Ne) تشغل حجماً قدره (10 L) عند (27 ºC) تحت ضغط (985 torr) ما الحجم الذي تشغله عند الظروف القياسية (STP) (Standard Conditions)

الحل

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\Rightarrow V_2 = V_1\left(\frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1}\right)$$

$$V_2 = 105\left(\frac{985\ \text{torr} \times 105\ \text{L} \times 273\ \text{K}}{760\ \text{torr} \times 300\text{K}}\right) = 124\ \text{L}$$

وبشكل بديل يمكن حل المسألة السابقة بضرب الحجم الأولي (V_1) بمعامل قانون بويل ومعامل قانون تشارلز اللذان يستنتجان كما يلي :

- الضغط ينقص من (985 torr) الى (760 torr) (الحجم يزداد)، لذلك فمعامل قانون بويل يكون أكبر من الواحد أي : (985 torr/760 torr)
- درجة الحرارة تقل من 300 K الى 273 K (الحجم سيقل)، لذلك معامل قانون تشارلز يكون أقل من الواحد أي : (273 K/300 K)

وبضرب الحجم الأولي بهذه العوامل (factors) يعطي نفس النتيجة السابقة.

$$V_2 = 105 \times (\text{pressure Ratio}) \times (\text{temperature ratio})$$

$$V_2 = 105\ \text{L}\left(\frac{985\ \text{torr}}{760\ \text{torr}}\right)\times\left(\frac{273\ \text{K}}{300\ \text{K}}\right) = 124\ \text{L}$$

مثال (٤٥)

عينة غاز تشغل حجماً قدره (10.0 L) عند (240 ºC) تحت ضغط 80 kPa، عند أي درجة حرارة سيشغل الغاز 20 L، إذا زدنا الضغط الى (107 kPa)

الحل

	الحالة الإبتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
P	**80 kPa**	**107 atm**
V	**10 L**	**20 L**
T	**240 °C = 513 K**	T_2
n	**constant**	**constant**

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$T_2 = \frac{P_2V_2T_1}{P_1V_1} = \frac{107\ kPa \times 20.0\ L \times 513\ K}{80\ kPa \times 10.0\ L}$$

$$T_2 = 1.37 \times 10^3\ K\ (1.10 \times 10^3\ ^oC)$$

والحل بطريقة الضرب في المعامل :

$$T_2 = T_1(\text{pressure ratio}) \times (\text{volume ratio})$$

$$T_2 = T_1\left(\frac{P_2}{P_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$T_2 = 513\ K\left(\frac{107\ kPa}{80\ kPa}\right) \times \left(\frac{20\ L}{10\ L}\right) = 1.37 \times 10^3\ K = 1.1 \times 10^3\ ^oC$$

مثال (٤٦)

وجد أن ضغط كمية معينة من غاز ما موجود في إناء حجمه (4 L) يساوي (3 atm) عند (30 ºC)، فكم يجب أن يساوي الحجم لكي يصبح الضغط (1.5 atm) عند (10 ºC)؟

الحل

	الحالة الإبتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
P	**3 atm**	**1.5 atm**
V	**4 L**	V_2
T	**30 °C = 303 K**	**10 ºC = 283 K**
n	**constant**	**constant**

وبتطبيق العلاقة :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$V_2 = V_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right).\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = 4\ L\left(\frac{3\ atm}{1.5\ atm}\right)\times\left(\frac{283\ K}{303\ K}\right)$$

$$V_2 = 7.47\ L$$

مثال (٤٧)

غاز يشغل حجماً قدره لتر واحد عند درجة حرارة (27 ºC) و (500 atm)، احسب حجم الغاز عندما تتغير درجة الحرارة لتصبح (60 ºC) والضغط ليصبح (700 atm).

الحل

	الحالة الإبتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
P	**500 atm**	**700 atm**
V	**1 L**	**V_2**
T	**27 °C = 300 K**	**60 °C = 333 K**
n	**constant**	**constant**

بتطبيق العلاقة :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$V_2 = V_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)\times\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = 1L \times \left(\frac{500\ atm}{700\ atm}\right)\times\left(\frac{(60+273)\ K}{(27+273)\ K}\right)$$

$$V_2 = (1\ L)\times(0.714)\times(1.11)$$

$$V_2 = 0.79\ L$$

ويمكن حل هذه المسألة بطريقة النسبة (pressure ration) و (temperature ratio)،

- حيث أن الحجم يتناسب عكسياً مع الضغط، والضغط في المسألة قد زاد بالتالي فإننا نضرب الحجم الإبتدائي في نسبة الضغطين التي تعطي أقل من الواحد أي: .(Pressure Ratio = P_1/P_2 = 500/700 = 0.4)
- كذلك نضرب الحجم الإبتدائي بنسبة درجة الحرارة وحيث أن الحرارة قد ارتفعت فإن الحجم سيرتفع وتكون نسبة درجة الحرارة التي يضرب فيها الحجم الإبتدائي أكبر من الواحد الصحيح أي أن : (temperature ratio = T_2/T_1 = 333/300 = 1.11)

ويكون الحجم النهائي (V_2) هو :

$$V_2 = V_1 (\text{pressure ratio} < 1) \times (\text{temperature ratio} > 1)$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right) . \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{500}{700}\right) \times \left(\frac{333}{300}\right)$$

$$V_2 = (1\ L) \times (0.71) \times (1.11) = 0.79\ L$$

مثال (٤٨)

يشغل غاز حجماً قدره 9 m^3 تحت ضغط ودرجة حرارة معينة. احسب حجم الغاز عندما تنقص درجة الحرارة الى النصف والضغط يزداد الى عشرة أضعاف.

الحل

	الحالة الإبتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
P	**P = 1**	**10P = 10**
V	**9 m^3**	**V_2**
T	**T = 1**	**1/2T = 0.5**
n	**constant**	**constant**

$$\left(P_1 = 1,\quad P_2 = 10P_1\right),\quad \left(T_1 = 1,\quad T_2 = 0.5T_1\right)$$

$$V_2 = V_1 \times \left(\text{pressure ratio} < 1\right)\times\left(\text{temperature ratio} < 1\right)$$

$$V_2 = V_1 \times \left(\frac{P_1}{P_2}\right)\times\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = V_1\left(\frac{1}{10}\right)\times\left(\frac{0.5}{1}\right)$$

$$V_2 = 9\ m^3 \times 0.1 \times 0.5$$

$$V_2 = 0.45\ m^3$$

ويمكن حل المسألة مباشرة من العلاقة :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$P_1V_1T_2 = P_2V_2T_1$$

$$V_2 = \frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1} = \frac{1 \times 9\ m^3 \times 0.5}{10 \times 1} = 0.45\ m^3$$

مثال (٤٩)

صعدت فقاعة صغيرة من قاع بحيرة حيث (درجة الحرارة 4 ºC والضغط 3 atm) الى سطح الماء حيث درجة الحرارة والضغط (0.9 atm, 25 ºC)، احسب حجم الفقاعة فوق سطح الماء إذا كان حجمها الإبتدائي (2 ml) .

الحل

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$V_2 = V_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right).\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = 2\ ml\left(\frac{3\ atm}{0.9\ atm}\right)\times\left(\frac{298\ K}{277\ K}\right)$$

$$V_2 = 7.17\ ml$$

مثال (٥٠)

648 ml من غاز تحت ضغط 570 mmHg ودرجة حرارة 273 ºC ، ما الحجم الذي سيشغله الغاز عند الشروط القياسية (النظامية).

الحل

الشروط القياسية (STP) هي (P = 1atm = 760 mmHg , T = 0ºC = 273 K

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$V_2=V_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right).\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = 648\ \text{ml}\left(\frac{570\ \text{mmHg}}{760\ \text{mmHg}}\right)\times\left(\frac{273\ \text{K}}{546\ \text{K}}\right)$$

$$V_2 = 243\ \text{ml}$$

تاسعاً / القانون العام للغازات المثالية
General Ideal Gas Law
قانون الغاز المثالي
The Ideal Gas Law

قانون تشارلز ومبدأ أفوجادرو أخبرانا أن الحجم لغاز يتناسب طردياً (Directly Proportional) مع:

- درجة حرارته المطلقة : $(V \alpha\ T)$
- وعدد المولات : $(V \alpha\ n)$

على التوالي.

قانون بويل أخبرنا أن الحجم (V) يتناسب عكسياً (Inversely Proportional) مع الضغط (P) :

$$\left(V \alpha \frac{1}{P}\right)$$

عندما نوحد هذه العلاقات الثلاث نحصل :

$$V\ \alpha\ \frac{1}{P}$$
$$V\ \alpha\ T$$
$$V\ \alpha\ n$$
$$V\ \alpha\ \frac{1}{P}\,(T)\,(n)$$
$$V\ \alpha\ \frac{\overbrace{n}^{\text{from Avogadro}} \times \overbrace{T}^{\text{from Charles}}}{\underbrace{P}_{\text{from Boyle}}}$$
$$\Rightarrow\ PV\ \alpha\ nT$$
$$PV = n\,R\,T$$

ثابت التناسب (Constant of Proportionality) في العلاقة :

$$PV \alpha nT$$

يرمز له بالرمز R وتصبح العلاقة :

$$PV = nRT$$

R : يسمى الثابت العام للغازات، لأن له نفس القيمة لجميع الغازات، والغاز الذي يتبع هذا القانون العام وجميع القوانين السابقة تحت كل الظروف يسمى الغاز المثالي. و هذا التعبير يسمى القانون العام للغاز المثالي أو معادلة الحالة بالنسبة للغاز المثالي. ويمكن ايجاد قيمة R بقياس (P, V) و T لعينة غاز تحت ضغط منخفض (عندما يتصرف مثالياً (When it Behaves Ideally) وتعويض قيمها في :

$$R = \frac{PV}{nT}$$

ويتم حساب القيمة العددية للثابت العام للغازات (R) في مجموعة من الوحدات لاستخدامها في حل المسائل المتعلقة بالغازات واستخدامها كذلك في كثير من موضوعات الكيمياء مثل الثيرموديناميك والكهربية والإتزان الكيميائي والحرارية.

س) سبق أن أخذت العلاقة : $\frac{PV}{T} = K$ ، ما الذي يؤثر في قيمة الثابتK، هل تغير الكمية (n) ستزيد أم تقلل منه؟

ج) إذا كان عدد المولات هو n فإن : $\frac{PV}{T} = K$

وإذا تغير عدد المولات الى (n′) فإن : $\frac{PV}{T} = K'$

ولمعرفة هل K′ أصغر أو أكبر من K يجب معرفة الأثر الذي تحدثه زيادة الكمية على كل من الحجم والضغط ودرجة الحرارة.

ومن المعادلات السابقة فإن :

$$V \ \alpha \ n \Rightarrow \frac{V}{n} = K$$

$$P \ \alpha \ n \Rightarrow \frac{P}{n} = K$$

$$T \ \alpha \ \frac{1}{n} \Rightarrow nT = K$$

مما سبق يتضح أن زيادة الكمية (n) تزيد من المقدار $\frac{PV}{T}$ ، في حين يؤدي انخفاضها الى انخفاض قيمته :

$$\frac{PV}{T} \ \alpha \ n$$

$$\frac{PV}{T} = \text{constant} \times n$$

$$\Rightarrow \frac{PV}{n\,T} = \text{constant} \qquad \text{(where constant = R)}$$

$$\frac{PV}{nT} = R$$

ومعظم الغازات يتبع السلوك المثالي (وبالتالي معادلة الغاز المثالي) عند :

- الضغوط المنخفضة
- ودرجات الحرارة العالية

أما حيود الغازات عن هذه المعادلة فيظهر عند :

- الضغوط المرتفعة.
- ودرجات الحرارة المنخفضة.

قيمة الثابت العام للغازات
Value of the Gas Constant

لا تتغير القيمة العددية للثابت (R) إلا باختلاف الوحدات التي يقاس بها كل من **الضغط (P) والحجم فقط (V).** وعند التعامل مع قوانين الغازات يتم التعويض بقيمة R المناسبة في ضوء الوحدات المتاحة.

ومن السهل اشتقاق وحدات ثابت الغازات على النحو التالي :

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{\text{pressure} \times (\text{length})^3}{\text{degrees} \times \text{moles}}$$

$$R = \frac{\text{force} \times (\text{length})^{-2} \times (\text{length})^3}{\text{degrees} \times \text{moles}}$$

$$R = \frac{\text{force} \times \text{length}}{\text{degrees} \times \text{moles}} = \frac{\text{energy}}{\text{degrees} \times \text{moles}}$$

$$R = \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$R = \text{Nm K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

وفيما يلي سنأخذ بعض هذه القيم العددية للثابت R :

١) ايجاد قيمة الثابت المولاري (R) للغازات بوحدات atm L /mol K

من قانون أفوجادرو أن المول الواحد من أي غاز يشغل حجماً قدره (22.414 L) عند معدل الضغط ودرجة الحرارة (عند الظروف القياسية S.T.P = 273 K, 1 atm)

وبالتعويض في العلاقة :

$$R = \frac{P\,V}{n\,T} = \frac{1\ \text{atm} \times 22.4136\ \text{L}}{1\ \text{mol} \times 273.15\ \text{K}}$$

$$\Rightarrow R = 0.082056\ \text{atm.L/mol. K} \approx 0.0821\ \text{atm. L /mol K}$$

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكن استخدام وحدة الحجم (ml) لكن في هذه الحالة فإن قيمة (R) تساوي :

$$R = \frac{0.0821\ \text{L.atm}}{\text{mol.K}} = \frac{0.0821\ \text{L} \times 10^{3}\ \text{ml L}^{-1}\text{.atm}}{\text{mol . K}}$$

$$\Rightarrow R = 82.1\ \text{ml.atm/mol.K}$$

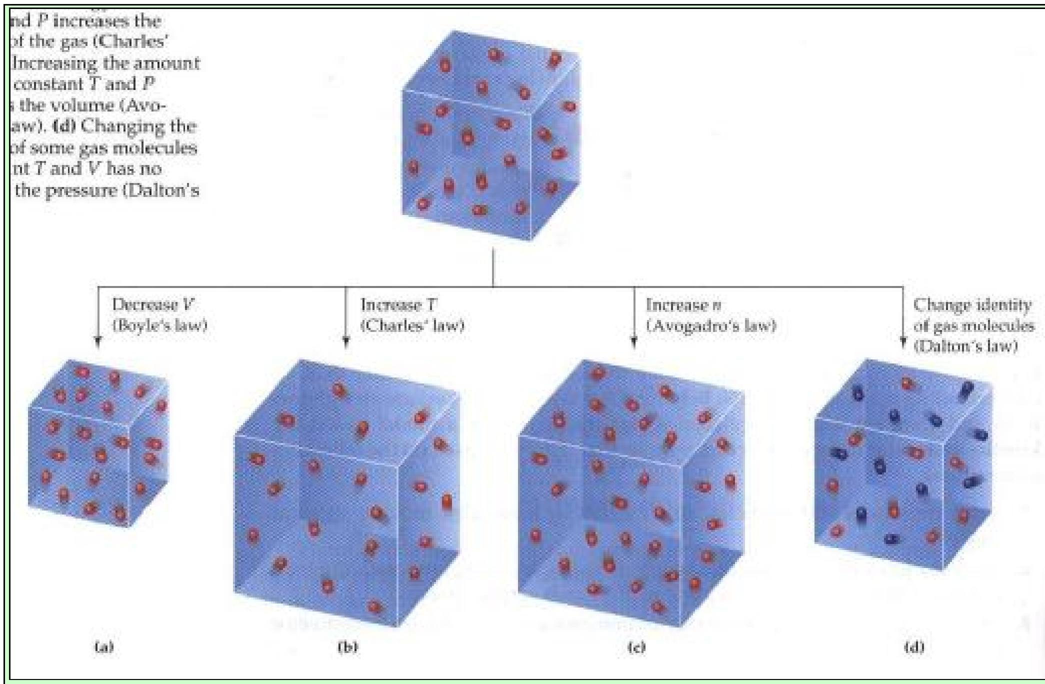


Fig. 62 :
a) Decreasing the volume of the gas at constant n and T increases the frequency of collisions with the container walls and therefore increases the pressure (Boyle's law).
b) Increasing the temperature (kinetic energy) at constant n and P increases the volume of the gas (Charles's law).
c) Increasing the amount of gas at constant T and P increases the volume (Avogadro's law).
d) Changing the identity of some molecules at constant T and V has no effect on the pressure (Dalton's law).

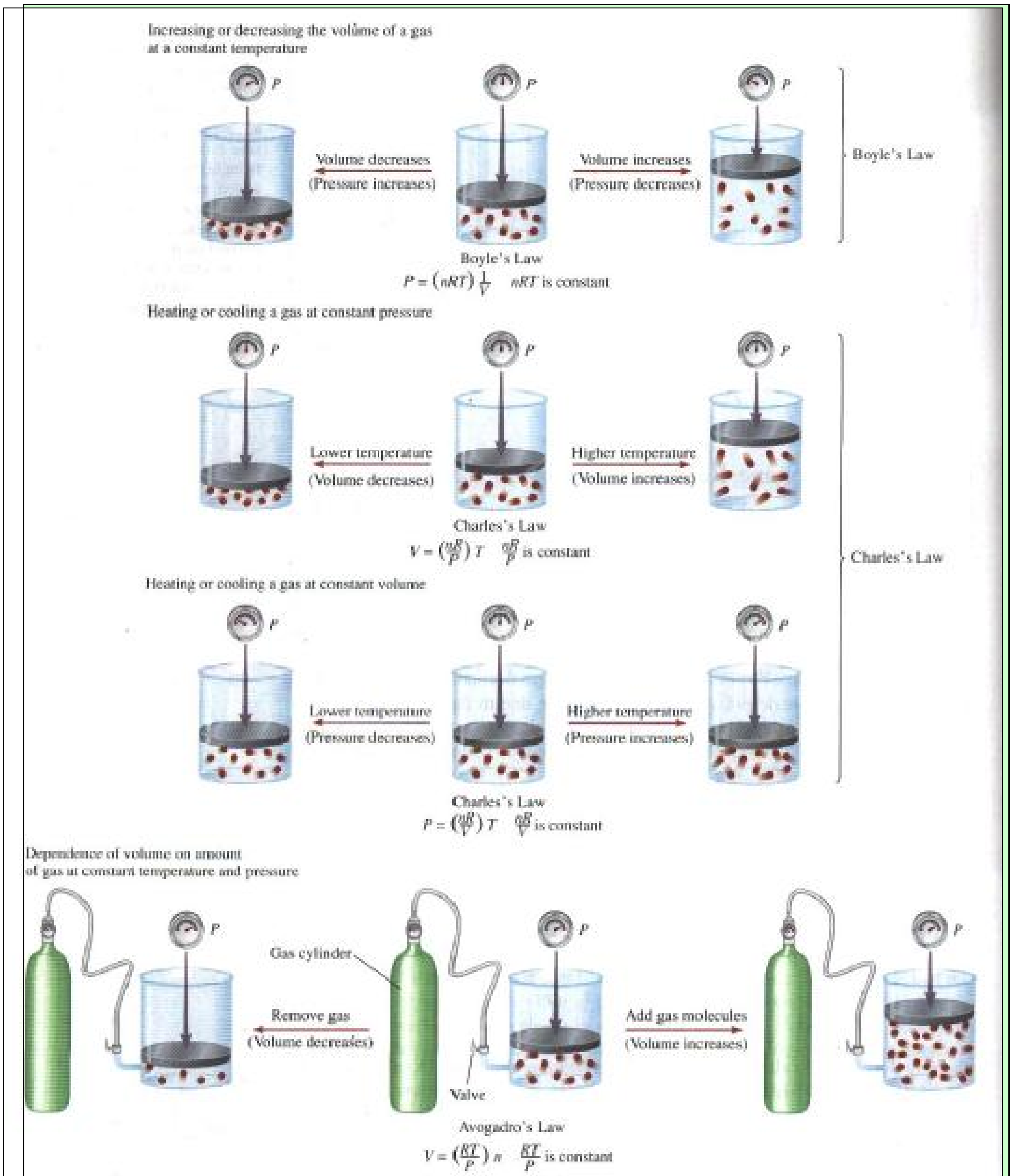


Fig. 63 : Schematic illustrations of Boyle's law, Charles's law, and Avogadro's law

٢) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدات bar. L/mol K

عند استخدام البار كوحدة للضغط بدلاً من atm :

فإن R :

(1 atm = 1.01325 bar)

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{(1.01325\ \text{bar})\times(22.4136\ \text{L})}{(1\ \text{mol})\times(273.15\ \text{K})}$$

R = 0.08314 L bar/mol K

$$\Rightarrow R = 0.08314\ \text{L bar/mol K}$$

٣) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدات Pa . dm^3/mol K

العلاقة بين الباسكال (Pa) كوحدة للضغط الجوي ووحدة (atm) هي :

(1 atm = 101325 Pa)

وبالتالي لإيجاد قيمة (R) بوحدة : Pa . dm^3/mol . K

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$R = \frac{(101325\ \text{Pa}) \times (22.4136\ \text{dm}^3)}{1\text{mol} \times 273.15\ \text{K}}$$

$$\Rightarrow R = 8314\ \text{Pa . dm}^3\text{/mol . K}$$

$$\Rightarrow R = 8.314\ \text{kPa . dm}^3\text{/mol . K}$$

ويمكن الحصول على هذه القيمة من معرفة قيمة R بوحدة : (R = 8.314 atm L/mol K

ومن معرفة العلاقة بين :

1 atm = 101325 Pa

1 L = 1 dm^3

$$R = \frac{0.08206 \text{ atm. L}}{\text{mol.K}} = \frac{(0.082056 \text{ atm . L} \times 101325 \text{ Pa/atm . dm}^3/\text{L})}{\text{mol . K}}$$

$$R = 8314.32 \text{ Pa dm}^3 / \text{mol K}$$

$$R = 8.314 \text{ kPa dm}^3 / \text{mol K}$$

٤) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدات Pa . m^3/mol K

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$R = \frac{(101325 \text{ Pa}) \times (0.0224136 \text{ m}^3)}{1\text{mol} \times 273.15 \text{ K}}$$

$$R = 8.314 \text{ Pa. m}^3/\text{mol .K}$$

$$\Rightarrow R = 8.314 \text{ Pa . m}^3/ \text{mol K}$$

ملحوظة :

ويمكن تحويل وحدة (Pa . m^3) الى وحدة (Joul) حيث أن :

$$1 \text{ Pa m}^3 = 1 \text{ J}$$

$$R = 8.314 \text{ Pa . m}^3/\text{mol . K}$$

$$\Rightarrow R = 8.314 \text{ J/ mol K}$$

$$\Rightarrow R = 8.314 \text{ J/ mol K}$$

٥) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدات dyne. cm /mol K

هناك وحدة تسمى dyne/cm^2 وهي ترادف ضغطاً قدره واحد جو (1 atm) (حيث الداين وحدة للقوة وهي تساوي : 1 dyne = 1 g . cm . s^{-2}

ولتحويل وحدة الضغط الجوي (1 atm) (والتي تكافيء عموداً من الزئبق طوله 76 cm) الى وحدة dyne/cm^2 نستخدم نفس العلاقة السابقة :

$$P = h\, d\, g$$

$$1atm = (76.00\ cm) \times (13.5951\ \frac{g}{cm^3}) \times (980.6667\ \frac{cm}{s^2})$$

(d) (a)

$$1\ atm = 1013251.9\ g\ cm^{-1}\ s^{-2}$$

$$1\ atm = \frac{10132252\ g\ cm\ s^{-2}}{cm^2} = 1013252\ dyne/cm^2$$

$$1\ atm = 1.013252 \times 10^6\ dyne/cm^2$$

وهذه القيمة للضغط تعادل (1 atm) وبالتالي لتحويل الضغط الى وحدات : dyne. cm/mol K

$$R = \frac{P(\ dyne/cm^2) \times (cm^3)}{mol\ K} = N\ .\ m\ \ mol^{-1}\ K^{-1}$$

$$R = \frac{(1.013252 \times 10^6\ dyne/cm^2) \times (22413.6\ cm^3)}{1\ mol \times 273.15\ K}$$

$$R = 83143419.47\ \ dyne\ .\ cm/\ mol\ K$$

$$\Rightarrow R = 8.314 \times 10^7\ \ dyne\ .\ cm/\ mol\ K$$

٦) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدة الإرج erg/mol K

الإرج عبارة عن الشغل المبذول عندما تؤثر قوة قدرها واحد داين(1 dyne) على مسافة قدرها (1 cm) وهو من وحدات الطاقة. وبالتالي فإن :

$$1\ erg = 1\ dyne.\ cm$$

ولحساب قيمة R بوحدة erg:

$$R = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.013252 \times 10^6 \ \text{dyne/cm}^2) \times (22413.6 \ \text{cm}^3)}{(1 \ \text{mol}) \times (273.15 \ \text{K})}$$

$$R = 83143419.47 \ \text{dyne. cm/mol.K}$$

$$R = 83143419.47 \ \text{erg/mol.K}$$

$$\Rightarrow R = 8.31 \times 10^7 \ \text{erg/mol.K}$$

ونظراً لأن الإرج كمية صغيرة من الطاقة، فإنه يعبر بوحدة أكثر ملاءمة وهي الجول حيث أن :

$$1 \ \text{Joul} = 10^7 \ \text{erg}$$

$$\Rightarrow R = 8.314 \times 10^7 \ \text{erg/mol.K}$$

$$R = 8.314 \ \text{Joul/K.mol}$$

٧) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدات N .m /mol K

في هذه الحالة سنستخدم وحدة الضغط (N/m^2) ووحدة الحجم (m^3) أي تكون وحدة R :

$$R = \frac{P(N/m^2) \times (m^3)}{\text{mol K}} = N \ . \ m \ mol^{-1}K^{-1}$$

تعريف النيوتن :

وهو القوة التي تكسب كتلة قدرها (1 Kg) إسراعاً قدره ($1 \ m/s^2$).

والنيوتن (N) وحدة القوة في نظام (m . Kg . s)

وللتعبير عن الضغط الجوي القياسي (Standard Atmosphere) بوحدات (m . Kg .s):

نضرب كتلة الزئبق (بوحدة الكيلو جرام) الذي يؤثر على المتر المربع بعجلة الجاذبية الأرضية :

$$P = h \, . \, d \, . \, g$$

$$P = h\,(m) \, . \, d\,(Kg/m^3) \, . \, g\,(m/s^2) = Kg\,m^{-1}\,s^{-2} = \underbrace{Kg\,m\,s^{-2}}_{Newton}/m^2 = N/m^2$$

فإذا علمنا أن $(h = 76\ cm,\ d = 13.596\ g/cm^3,\ g = 980.7\ cm/s^2)$ فإن هذه الوحدات يجب تحويلها إلى (Kg, m) كما يلي :

$$h_{Hg} = 76.00\ cm = 0.7600\ m$$

$$d_{Hg} = \frac{13.5951\ g}{cm^3} = \frac{13.5951\ g \times 10^{-3}\ Kg\ g^{-1}}{1\ cm^3 \times 10^{-6}\ m^3\ cm^{-3}} = 13595.1\ Kg\ m^{-3}$$

$$g = \frac{980.6665\ cm}{s^2} = \frac{980.6665\ cm \times 10^{-2}\ m\ cm^{-1}}{s^2} = 9.806665\ ms^{-2}$$

$$P = h\,(m) \, . \, d\,(kg\ m^{-3}) \, . \, g\,(ms^{-2})$$

$$P = (0.7600\ m) \times (13595.1\ kg\ m^{-3}) \times (9.806665\ m\ s^{-2})$$

$$P = 101325.1694\ kg\ m^{-1}\ s^{-2} = 1.01325 \times 10^5\ kg\ m^{-1}s^{-2}$$

$$P = 1.01325 \times 10^5\ \underbrace{Kg\ m\ s^{-2}}_{N}/m^2 \qquad (where\ N = Kg\ m\ s^{-2})$$

$$P = 1.01325 \times 10^5\ N/m^2$$

وهذه القيمة للضغط تعادل (1 atm) وبالتالي لتحويل الضغط الى وحدات N. m/mol K :

$$R = \frac{P\,(N/m^2) \times (m^3)}{mol\ K} = N \, . \, m\ \ mol^{-1}\ K^{-1}$$

$$R = \frac{(1.01325 \times 10^5\ N/m^2) \times (0.0224136\ m^3)}{1\ mol \times 273.15\ K}$$

$$\Rightarrow R = 8.314\ N \, . \, m/\ mol\ K$$

٨) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدات J/mol K

أوجدنا في الفقرة السابقة قيمة الثابت (R = 8.314 N. m/mol K) .

والجول هو قوة قدرها نيوتن مضروبة في مسافة قدرها (1 m):

$$1\ \text{Joule} = \text{N} \cdot \text{m}$$

وبالتالي فإن :

$$J = N.\ m$$

$$\because\ R = 8.314\ N.\ m/mol\ K$$

$$\Rightarrow\ R = 8.314\ J/mol.\ K$$

وبالتالي عند التطبيق في معادلة الغاز المثالي بقيمة (8.314 J/mol K) فيجب أن نستخدم للضغط وحدة باسكال (Pa) وللحجم وحدة متر مكعب (m^3).

٩) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدات السعر Cal/mol K

غالباً ما تستعمل في مسائل الكيمياء الحرارية والديناميكا الحرارية وحدة للطاقة تعرف بالسعر (calorie) حيث أن العلاقة بين السعر والجول:

$$1\ \text{Cal.} = 4.184\ \text{J}$$

وبالتالي لإيجاد قيمة R بوحدة السعر فإن :

$$R = \frac{8.314\ J / mol\ K}{4.184\ J / Cal}$$

$$\Rightarrow\ R = 1.987\ Cal/K\ mol\ \approx\ 2\ Cal/mol\ K$$

العلاقة بين النيوتن والداين

$$1\ \text{dyne} = 10^{-5}\ \text{N}$$

والجول هو قوة قدرها نيوتن مضروبة في مسافة قدرها (1 m):

$$1\ \text{Joule} = \text{N . m}$$

ولتحويل وحدة الضغط من dyne/cm^2 الى N/m^2

$$P = \frac{1\text{dyne}}{\text{cm}^2} = \frac{1 \times 10^{-5}\ \text{N}}{1 \times 10^{-4}\ \text{m}^2} = 0.1\ \text{N/m}^2$$

$$\Rightarrow P = 1\text{dyne/cm}^2 = 0.1\ \text{N/m}^2$$

وبما أن :

$$1\text{atm} = 1.013 \times 10^6\ \text{dyne/cm}^2$$

$$\Rightarrow 1\text{dyne/cm}^2 = 0.1\text{N/m}^2$$

$$\because 1\text{dyne/cm}^2 = 0.1\ \text{N/m}^2$$

$$\Rightarrow 1.013 \times 10^6\ \text{dyne/cm}^2 = P$$

$$P = \frac{0.1\text{N/m}^2 \times 1.013 \times 10^6\ \text{dyne/cm}^2}{1\text{dyne/cm}^2} = 1.013 \times 10^5\ \text{N/m}^2$$

وبالتالي لحساب قيمة R بوحدة N.m/K.mol أو (J/K.mol) حيث (1 J = 1 N. m)

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$R = \frac{\left(1.013 \times 10^5\ \text{Newton m}^{-2}\right)\times\left(0.0224136\ \text{m}^3\right)}{(1\ \text{mol}) \times (273.15\ \text{K})}$$

$$\Rightarrow R = 8.314\ \text{J/K.mol}$$

ثابت بولتزمان k :

ثابت بولتزمان (k) (Boltzmann constant) وهو عبارة عن ثابت الغاز لكل جزيء (Gas Constant per Molecule)

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \times 10^7 \text{ erg K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molecules . mol}^{-1}} = 1.380 \times 10^{-16} \text{ erg / K. molecule}$$

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molecules . mol}^{-1}} = 1.380 \times 10^{-23} \text{ J / K . molecule}$$

جدول ١٥ : ملخص لبعض قيم الثابت R وفقاً لوحدات الضغط والحجم

القيمة العددية لـ R	وحدة R	وحدة الضغط	وحدة الحجم
0.082056	**atm L / mol K**	**atm**	**L**
82.056	**atm ml / mol K**	**atm**	**ml**
0.08314	**bar L / mol K**	**bar**	**L**
8.314	**KPa. dm^3/mol K**	**kPa**	**dm^3**
8.314	**Pa. m^3 / mol K**	**Pa**	**m^3**
8.314	**N. m / mol K**	**N/m^2**	**m^3**
8.314	**J / mol K**	**Pa**	**m^3**
8.314 x 107	**dyne. cm/mol K**	**$dyne/cm^2$**	**cm^3**
8.314 x 10^7	**erg / mol K**	**$dyne/cm^2$**	**cm^3**
1.987	**cal / mol K**		

مثال (٥١)

احسب حجم الغاز الذي تشغله كمية من غاز الفلور $F_2(g)$ مقدارها 4.20 g عند درجة 42 °C وتحت ضغط 720 torr (علماً بأن الكتلة الذرية : (F = 19).

الحل

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{\left(\frac{4.20 \text{ g}}{38 \text{ g mol}^{-1}}\right) \times \left(0.08206 \text{ L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}\right) \times \left(42 + 273\right)}{\left(\frac{720 \text{ torr}}{760 \text{ torr atm}^{-1}}\right)} = 3.00 \text{ L}$$

مثال (٥٢)

نفخ بالون حجمه $740\ cm^3$ بغاز الهيليوم (He) بضغط قدره $145\ Lb/in^2$ عند درجة حرارة 22 °C، احسب كمية الهيليوم الداخل في البالون. (الكتلة الذرية He = 4)

علماً بأن : ($1\ atm = 14.7\ Lb/in^2$).

الحل

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{Mw}RT$$

$$m = Mw\left(\frac{PV}{RT}\right)$$

$$m = 4\ g\ mol^{-1}\left(\frac{\left(\frac{145 Lb\ in^{-2}}{14.7 Lb\ in^{-2} atm^{-1}}\right)\times\left(\frac{740\ cm^3}{1000\ cm^3 L^{-1}}\right)}{\left(0.08206\ L\ atm\ mol^{-1}K^{-1}\right)\times\left(295\ K\right)}\right) = 1.20\ g\ He$$

مثال (٥٣)

ملء إناء ذو حجم ثابت مقداره 1.20 L بغاز النيتروجين (N_2) تحت درجة الحرارة والضغط القياسي. كم يصبح الضغط إذا رفعت درجة الحرارة الى (90 °C)؟

الحل

الحجم في هذه الحالة ثابت ، وعدد المولات كذلك ثابت، والمتغير هنا هو درجة الحرارة والضغط .

$$P_1V = nRT_1$$
$$P_2V = nRT_2$$
$$\frac{P_1V}{P_2V} = \frac{nRT_1}{nRT_2}$$
$$P_2 = P_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$
$$P_2 = 1\text{atm} \times \frac{363\ \text{K}}{298\ \text{K}} = 1.22\ \text{atm}$$

مثال (٥٤)

ما الحجم الذي تشغله كمية من غاز الهيدروجين تزن 2.5g عند الظروف القياسية (R = 0.0821 L.atm /mol K) (الكتلة الذرية = 1 = H).

الحل

$$PV = n\,R\,T$$
$$V = n\left(\frac{RT}{P}\right)$$
$$V = \left(\frac{m_{H_2}}{Mw_{H_2}}\right)\times\left(\frac{RT}{P}\right)$$
$$V = \left(\frac{2.5\ \text{g}}{(2\times 1)\text{g mol}^{-1}}\right)\times\left(\frac{0.0821\ \text{L. atm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}\times 273\ \text{K}}{1\text{atm}}\right)$$
$$V = (1.25\ \text{mol})\times\left(\frac{0.0821\text{L. atm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}\times 273\ \text{K}}{1\text{atm}}\right)$$
$$V = 28\ \text{L}$$

مثال (٥٥)

احسب حجم (6.02 × 10^{22} molecules) جزيء من غاز الهيدروجين عند الشروط القياسية (R = 0.0821 L. atm mol^{-1} K^{-1})

الحل

أولاً نحسب عدد المولات من العلاقة :

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$n = \frac{6.02 \times 10^{22} \text{ molecules}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molecules/mole}}$$

$$n = 0.1 \text{ mole}$$

حيث N : عدد الجزيئات، N_A : عدد أفوجادرو

وبالتالي لحساب حجم الغاز :

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{n\,R\,T}{P}$$

$$V = \frac{(0.1\text{mol}) \times (0.0821 \text{ L. atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{(1 \text{ atm})}$$

$$V = 2.24 \text{ L}$$

مثال (٥٦)

إذا كان 0.32 mol من غاز CO_2 يشغل حجماً قدره 8 dm^3 عند $100\ ^oC$ فما هو ضغط الغاز $(R = 0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1}. \text{K}^{-1})$

الحل

نحول الحجم الى وحدة اللتر، وبما أن $(1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L})$ وبالتالي فإن $(8 \text{ dm}^3 = 8 \text{ L})$

ولكي نوجد الضغط :

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n\,R\,T}{V}$$

$$P = \frac{(0.32\ \text{mol})\times(0.0821\ \text{L. atm mol}^{-1}\text{K}^{-1})\times(373\ \text{K})}{(8\ \text{L})}$$

$$P = 1.225\ \text{atm L}$$

مثال (٥٧)

ما عدد مولات عينة من غاز حجمها 200 ml جمعت عند درجة حرارة 45 ºC وضغط قدره 800 mmHg ، علماً بأن : ($R = 0.0821$ L. atm. mol^{-1} K^{-1}).

الحل

نحول وحدة الحجم الى لتر بالقسمة على 1000 ، كذلك نحول وحدة الضغط الى atm بالقسمة على (760) ويمكن حساب عدد المولات من العلاقة:

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{\left(\dfrac{800\ \text{mmHg}}{760\ \text{mmHg/atm}}\right)\times\left(\dfrac{200\ \text{ml}}{1000\ \text{ml/L}}\right)}{(0.0821\ \text{L. atm mol}^{-1}\text{K}^{-1})\times(318\ \text{K})}$$

$$n = 8.06 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

مثال (٥٨)

إذا كانت كتلة ($560\ cm^3$) من الغاز هي 1.55 g عند الظروف القياسية ، فاحسب الوزن الجزيئي لهذا الغاز ، علماً بأن : ($R = 0.0821$ L. atm. mol^{-1}. K^{-1}).

الحل

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{Mw} RT$$

$$Mw = \frac{m}{P\,V}\ R\,T$$

$$Mw = \left(\frac{1.55}{(1atm) \times (560\ cm^3/1000\ cm^3/L)}\right) \times (0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-1}\ K^{-1}) \times (273\ K)$$

$$Mw = 62\ g/mol$$

مثال (٥٩)

احسب الوزن الجزيئي لغاز إذا كان 5g منه تشغل حيزاً مقداره 0.75 L عند درجة قدرها (40 ºC) و ضغط قدره (35 cm Hg)

الحل

$$P = \frac{35\ cm\ Hg}{76cmHg/1atm} = 0.46\ atm$$

$$T = 40 + 273 = 313\ K$$

$$P\ V = n\ R\ T$$

$$PV = \frac{m}{Mw} RT$$

$$Mw = \frac{mRT}{PV}$$

$$PV = \frac{5g}{Mw}(0.0821\ atm.Lmol^{-1}K^{-1}) \times (313\ K)$$

$$Mw = \frac{(5\ g) \times (0.0821\ atm.Lmol^{-1}K^{-1}) \times (313\ K)}{(0.46\ atm) \times (0.75\ L)}$$

$$Mw = 372.42\ g/mol$$

مثال (٦٠)

عند ضغط كمية من غاز CH_4 في إناء سعته 20 L بمقدار 190 cmHg فإذا علمت أن درجة الحرارة (-5 ºC) فاحسب ما يلي :

أ) عدد المولات ب) الكتلة بالجرام ج) عدد الجزيئات

علماً بأن الكتل الذرية : (H = 1, C = 12) ، ($R = 0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-1}\ K^{-1}$).

الحل

نحول وحدات الضغط الى (atm) والحرارة الى (K) كما يلي :

$$P = \frac{190\ cmHg}{76 cmHg/atm} = 2.5 atm$$

$$T = (-5\ ^{o}C + 273) = 268\ K$$

أ) حساب عدد المولات n :

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(2.5\ atm) \times (20\ L)}{(0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-}\ K^{-1}) \times (268\ K)}$$

$$n = 2.27\ mol$$

ب) حساب الكتلة بالجرام m :

$$Mw_{CH_4} = (12 + 4 \times 1 = 16)$$

$$m_{CH_4} = n \times Mw$$

$$m_{CH_4} = 2.27 \times 16$$

$$m_{CH_4} = 36.32\ g$$

ج) حساب عدد الجزيئات N :

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$N = n\,N_A$$

$$N = 2.27\text{ mol} \times 6.023 \times 10^{23}\text{molecules mol}^{-1}$$

$$N = 1.37 \times 10^{24}\text{ molecules}$$

مثال (٦١)

احسب الوزن الجزيئي لغاز مثالي بوحدة ($g\ mol^{-1}$) وزنه 1.12 g في إناء حجمه 240 ml عند ضغط 755 torr ودرجة حرارة 100 ºC

الحل

$$P = \frac{755\text{ torr}}{760\text{ torr/atm}} = 0.993\text{ atm}$$

$$V = \frac{240\text{ ml}}{1000\text{ ml/L}} = 0.24\text{ L}$$

$$T = 100\ ^{o}C + 273 = 373\text{ K}$$

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{Mw}RT$$

$$Mw = \frac{m}{PV}RT$$

$$Mw = \frac{(1.12\text{ g}) \times (0.0821\text{ L.atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (373\text{ K})}{(0.993\text{ atm}) \times (0.24\text{ L})}$$

$$Mw = 144\text{ g/mol}$$

مثال(٦٢)

نتج عن التحليل العضوي لمركب (H = 7%, C = 55.8 %, O = 37.2%) فإذا بخرت عينة وزنها 1.45 g فوجدت أنها تشغل حيزاً قدره ($530\ cm^3$) عند 100 ºC، وضغط (740 mmHg)، فأوجد الصيغة الجزيئية للمركب العضوي.

(الكتل الذرية : H = 1, C = 12, O = 16).

الحل

نحسب الوزن الجزيئي للصيغة الجزيئية كما يلي :

$$P = \frac{740\ \text{mmHg}}{760\ \text{mmHg/atm}} = 0.974\ \text{atm}$$

$$V = \frac{530\ \text{cm}^3}{1000\ \text{cm}^3/\text{L}} = 0.53\ \text{L}$$

$$T = 100 + 273 = 373\ \text{K}$$

$$P\,V = n\,R\,T$$

$$P\,V = \frac{m}{Mw}\,R\,T$$

$$Mw = \frac{m\,R\,T}{P\,V}$$

$$Mw = \frac{(1.45\ \text{g}) \times (0.0821\ \text{L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (373\ \text{K})}{(0.974\ \text{atm}) \times (0.53\ \text{L})}$$

$$Mw = 86\ \text{g/mol}$$

نوجد عدد مولات كل عنصر بافتراض أن المادة وزنها (100 g) وبالتالي فوزن الهيدروجين = 7.7 g، وزن الكربون يساوي (55.8 g)، ووزن الأكسجين يساوي (16 g)، والوزن الكلي للمركب :

$$m_O + m_H + m_C$$

$$37.2 + 7 + 55.8 = 100\ \text{g}$$

نوجد بعد ذلك عدد المولات لكل عنصر :

$$n_O = \frac{m_O}{Aw_O}\ \frac{37.2}{16} = 2.325\ \text{mol}$$

$$n_H = \frac{m_H}{Aw_H} = \frac{7}{1} = 7\ \text{mol}$$

$$n_C = \frac{m_C}{Aw_C} = \frac{55.8}{12} = 4.65\ \text{mol}$$

وللحصول على الصيغة الأولية للمركب فإننا نقسم قيم عدد المولات أعلاه على أقل قيمة وهي (2.325)

وهي تمثل النسبة بين عدد الذرات :

$$C : H : O$$

$$\frac{4.65}{2.325} : \frac{7}{2.325} : \frac{2.325}{2.325}$$

$$2 : 3 : 1$$

وبالتالي فإن الصيغة الأولية للمركب هى : C_2H_3O

ووزن هذه الصيغة الأولية هي : $(2 \times 12 + 3 \times 1 + 1 \times 16 = 43)$

وبالتالي لمعرفة تكرار الصيغة الأولية في الصيغة الجزيئية :

$$\text{عدد تكرار الصيغة الأولية} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{وزن الصيغة الأولية}}$$

$$\text{عدد تكرار الصيغة الأولية} = \frac{86}{43} = 2$$

وبالتالي فإن الصيغة الجزيئية تكون : $2(C_2H_3O) = C_4H_6O_2$

مثال (٦٣)

وضعت عينة من غاز النيتروجين (N_2) في وعاء حجمه (0.29 L) عند (25 ºC) فإذا أضيف إليها (0.1 g) من غاز الأكسجين O_2 بحيث أصبح الضغط داخل الوعاء (0.997 atm) احسب وزن النيتروجين عند نفس الدرجة. (الكتلة الذرية للنيتروجين = 14).

الحل

أولاً نحسب عدد مولات الأكسجين :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}}$$

$$n_{O_2} = \frac{0.1\ g}{(2 \times 16)\ g/mol} = 3.125 \times 10^{-3}\ mol$$

ونحسب عدد المولات الكلي (مولات النيتروجين + مولات الأكسجين) من العلاقة التالية :

$$P_t V = n_t RT$$

$$n_t = \frac{P_t V}{RT}$$

$$n_t = \frac{(0.997\ atm) \times (0.29\ L)}{(0.0821\ L.atm/K.mo) \times (25 + 273)}$$

$$n_t = 0.0118\ mol$$

وبالتالي يمكن حساب مولات النيتروجين كما يلي :

$$n_t = n_{O_2} + n_{N_2}$$

$$n_{N_2} = n_t - n_{O_2}$$

$$n_{N_2} = 0.0118 - 3.125 \times 10^{-3}$$

$$n_{N_2} = 8.675 \times 10^{-3}\ mol$$

ومنه يمكن حساب وزن النيتروجين :

$$m_{N_2} = n_{N_2} \times Mw$$

$$m_{N_2} = \left(8.675 \times 10^{-3}\right) \times (2 \times 14)$$

$$m_{N_2} = 0.2429\ g$$

مثال (٦٤)

إذا كان لدينا كتلتين متساويتين من غازي (O_2) و (HBr) في وعائين منفصلين لهما نفس الحجم وعند نفس درجة الحرارة، فأي الوعائين يكون الضغط فيه أعلى. (الكتل الذرية : (H =1, O = 16, Br = 80

الحل

بكتابة معادلة الغاز الأول (O_2) والغاز الثاني (HBr) :

$$P_{O_2} . V = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} RT$$

$$P_{HBr} . V = \frac{m_{HBr}}{Mw_{HBr}} RT$$

$$m_{O_2} = m_{HBr}$$

وبقسمة معادلة غاز الأكسجين على معادلة غاز النيتروجين نحصل على :

$$\frac{P_{O_2} . V}{P_{HBr} . V} = \frac{\frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} RT}{\frac{m_{HBr}}{Mw_{HBr}} RT} \Rightarrow \frac{P_{O_2}}{P_{HBr}} = \frac{1}{Mw_{O_2}} \times \frac{Mw_{HBr}}{1}$$

$$\frac{P_{O_2}}{P_{HBr}} = \frac{Mw_{HBr}}{Mw_{O_2}} = \frac{81}{32}$$

وبذلك نلاحظ أن ضغط غاز الأكسجين أعلى من ضغط غاز HBr

مثال (٦٥)

احسب عدد ذرات الهيدروجين في (10 L) من غاز الهيدروجين عند الظروف القياسية (STP) (R = 0.0821 at. L/mol K).

الحل

نحسب أولاً عدد مولات غاز الهيدروجين :

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(1\ \text{atm}) \times (10\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L.atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (273\ \text{K})} = 0.446\ \text{mol}$$

ويكون عدد جزيئات الهيدروجين:

$$N_{H_2} = n_{H_2} \cdot N_A$$

$$N_{H_2} = 0.446\ \text{mol} \times 6.02 \times 10^{23}\ \text{molecules/mol} = 2.68 \times 10^{23}\ \text{molecules}$$

وحيث أن كل جزيء هيدروجين يحتوي على ذرتين ، فإن عدد ذرات الهيدروجين :

$$N_H = 2.68 \times 10^{23} \times 2 = 5.36 \times 10^{23}\ \text{atoms}$$

مثال (٦٦)

يبلغ حجم (10 g) من غاز (4.62 L) عند ($35\ ^oC$) وضغط (762 torr) فإذا تم إضافة (12.3 g) من نفس الغاز فاحسب الضغط الجديد للغاز عند ($51\ ^oC$) مع ثبات الحجم.

بالتعويض بالكمية (10 g) لإيجاد الوزن الجزيئي للغاز :

$$PV = \frac{m}{Mw} RT$$

$$Mw = \frac{m}{PV} R\,T$$

$$Mw = \frac{(10\ g) \times (0.0821\ L.atm\ mol^{-1}K^{-1}) \times (308\ K)}{(762\ torr/760\ torr\ atm^{-1}) \times (4.62\ L)}$$

$$Mw = 54.59\ g/mol$$

ولحساب الضغط الجديد للكمية $(10 + 12.3 = 22.3\ g)$:

$$PV = \frac{m}{Mw} RT \Rightarrow P = \frac{m}{MwV} R\,T$$

$$P = \frac{(22.3\ g) \times (0.0821\ L.atm\ mol^{-1}K^{-1}) \times (324\ K)}{(54.59\ g/mol) \times (4.62\ L)}$$

$$P = 2.35\ atm$$

$$P = 2.35\ atm \times \left(\frac{760\ torr}{atm}\right) = 1786\ torr$$

مثال (٦٧)

أكمل الجدول التالي :

T (K)	T (°C)	N (molecule)	m (g)	n (mol)	V (L)	P (atm)	الغاز
298	25	4.9×10^{22}	1.4	0.082	2	1	NH_3
293	20	6.02×10^{23}	2	1	26.7	0.9	H_2
278	5	6.02×10^{22}	4.4	0.1	10	0.23	CO_2
300	27	3.01×10^{23}	18.25	0.5	8.2	1.5	HCl

مثال (٦٨)

أثبت أن ضغط كتلة معينة من غاز CO الموجود في إناء ذي حجم معين يساوي عند نفس الدرجة ضعف ضغط نفس الكتلة من غاز C_4H_8 الموجودة بنفس الحجم.

(الكتل الذرية : H = 1, C = 12, O = 16)

الحل

نأتي بمعادلة الغاز المثالي لكل غاز على حدة :

$$P_{CO}.V_{CO} = \frac{m_{CO}}{Mw_{CO}} RT \quad ....1$$

$$P_{C_4H_8}.V_{C_4H_8} = \frac{m_{C_4H_8}}{Mw_{C_4H_8}} RT.........2$$

بقسمة المعادلة (1) على المعادلة (2) :

$$\frac{P_{CO}.V_{CO}}{P_{C_4H_8}.V_{C_4H_8}} = \frac{\left(\frac{m_{CO}}{Mw_{CO}}\right)RT}{\left(\frac{m_{C_4H_8}}{Mw_{C_4H_8}}\right)RT}$$

$$\frac{P_{CO}}{P_{C_4H_8}} = \frac{Mw_{C_4H_8}}{Mw_{CO}}$$

$$\frac{P_{CO}}{P_{C_4H_8}} = \frac{56}{28} = \frac{2}{1}$$

وبذلك يتضح أن ضغط P_{CO} ضعف ضغط $P_{C_4H_8}$.

مثال (٦٩)

احسب قيمة ثابت الغازات العام (R) بوحدة ($Pa.\ m^3.\ mol^{-1}.\ K^{-1}$) بافتراض أن لديك مولاً واحداً من الغاز عند الظروف القياسية (STP)

الحل

$P = 1\ atm = 101325\ Pa$

$V = 1\ L = 1 \times 10^{-3}\ m^3$

$T = 0\ ^oC = 273\ K$

ومن المعلوم أن حجم مول واحد من أي غاز في الظروف القياسية :

($V = 22.4\ L = 22.4 \times 10^{-3}\ m^3$)

ولحساب قيمة R :

$$R = \frac{P\ V}{n\ T}$$

$$R = \frac{101325\ Pa \times 22.4 \times 10^{-3}\ m^3}{1\ mol \times 273\ K}$$

$$R = 8.314\ Pa.\ m^3.\ mol^{-1}\ K^{-1}$$

مثال (٧٠)

كم تبلغ كثافة غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 عند درجة حرارة (100 ºC) وضغط (1.5 atm)؟ (علماً بأن الكتل الذرية C = 12, O = 16).

الحل

نحسب أولاً الوزن الجزيئي لغاز ثاني أكسيد الكربون :

$$MwCO_2 = 1 \times 12 + 2 \times 16 = 44\ g/mol$$

وبتطبيق العلاقة :

$$P\ Mw = d\ R\ T$$

$$d = \frac{P\ Mw}{R\ T}$$

$$d = \frac{(1.5\ atm)\times(44\ g/mol)}{(0.0821\ L.atm/K.mol)\times(373\ K)}$$

$$d = 2.16\ g/L$$

ولتحويل وحدة الكثافة الى g/cm^3 :

$$d = \frac{2.16\ g}{L}$$

$$d = \frac{2.16\ g}{1000\ cm^3}$$

$$d = 2.16 \times 10^{-3}\ g/cm^3$$

مثال (٧١)

ما الوزن الجزيئي لغاز تبلغ كثافته عند الظروف القياسية ($0.00187\ g/cm^3$).

الحل

نحول أولاً كثافة الغاز الى وحدة g/L :

$$d = \frac{0.00187\ g}{cm^3}$$

$$d = \frac{0.00187\ g}{10^{-3}\ L}$$

$$d = 0.00187 \times 1000 = 1.87\ g/L$$

ولإيجاد الوزن الجزيئي للغاز نتبع العلاقة :

$$P\ Mw = d\ R\ T$$

$$Mw = \frac{d}{P}\ R\ T$$

$$Mw = \left(\frac{1.87\ g/L}{1atm}\right) \times (0.0821\ L.atm/K.mol) \times (273\ K)$$

$$Mw = 42\ g/mol$$

مثال (٧٢)

كمية من غاز مثالي تزن 10531 g ، تشغل حجماً قدره 1.531 ml عند درجة حرارة 10 ºC، وضغط 2 atm، احسب ضغط كمية أخرى من نفس الغاز تزن 0.28 g ، وتشغل 15.0 ml عند 25 ºC

الحل

$$P_1V_1 = n_1RT \quad \text{or} \quad P_1V_1 = \frac{g_1}{Mw}RT_1$$

$$P_2V_2 = n_2RT_2 \quad \text{or} \quad P_2V_2 = \frac{g_2}{Mw}RT_2$$

$$\frac{P_1\ V_1}{P_2\ V_2} = \frac{\left(\frac{g_1}{Mw}\right)RT_1}{\left(\frac{g_2}{Mw}\right)RT_2}$$

$$\Rightarrow P_2 = \frac{P_1V_1g_2T_2}{V_2g_1T_1} = \frac{(2\ \text{atm})\times(1.531\times10^{-3}\ \text{L})\times(0.28\ \text{g})\times(298\ \text{K})}{(150\times10^{-3}\ \text{L})\times(1.531\ \text{g})\times(283\ \text{K})}$$

$$P_2 = 0.00306\ \text{atm}$$

مثال (٧٣)

احسب عدد جزيئات الهواء (الذي يشتمل على أكسجين بنسبة 21% ، ونيتروجين بنسبة 79%) التي تصطدم في الثانية بجدار إناء كروي، نصف قطره 10.0 cm، عند درجتي (0 ºC, 100 ºC)، وذلك عند ضغط يساوي (1 atm) عند البداية (أي عند 0 ºC).

الحل

أولاً / نحسب حجم الإناء الكروي من العلاقة :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\times\frac{22}{7}\times(10)^3 = 4190\ \text{cm}^3 = 4.19\ \text{L}$$

وحيث أن $P_t = 1$ atm، ومنه فإن الضغط الجزئي للغازين :

$$PN_2 = 0.79\ \text{atm}, \quad PO_2 = 0.21\ \text{atm}$$

ولحساب عدد الجزيئات فإننا نتبع العلاقة :

عدد الجزيئات = عدد المولات × عدد أفوجادرو

$$N = n\ .\ N_A$$

لذلك نحسب أولاً عدد المولات لكل غاز وذلك من العلاقات التالية :

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n_{N_2} = \frac{0.79 \text{ atm} \times 4.19 \text{ L}}{0.082 \text{ L atm/K mol} \times 273 \text{ K}} = 0.14786 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{0.21 \text{ atm} \times 4.19 \text{ L}}{0.082 \text{ L atm/Kmol} \times 273 \text{ K}} = 0.0393 \text{ mol}$$

ولحساب عدد الجزيئات N :

$$N_{N_2} = N_A \times n_{N_2}$$

$$N_{N_2} = 6.023 \times 10^{23} \times 0.14786 = 8.9 \times 10^{22} \text{ molecules}$$

$$N_{O_2} = N_A \times n_{O_2}$$

$$N_{O_2} = 6.023 \times 10^{23} \times 0.0393 = 2.366 \times 10^{22} \text{ molecules}$$

ثانياً / عند درجة الحرارة 100 °C :

عند هذه الدرجة فإن الضغط الكلي غير معروف كما في الحالة الأولى، ولكن الضغط الإبتدائي لكل غاز معلوم، لذلك لحساب الضغط الجزئي لكل غاز عند الدرجة الجديدة نتبع العلاقة :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\frac{(P_{N_2})_1}{T_1} = \frac{(P_{N_2})_2}{T_2}$$

$$(P_{N_2})_2 = (P_{N_2})_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 0.79 \times \left(\frac{373}{273}\right) = 1.079 \text{ atm}$$

ولحساب الضغط الجزئي لغاز الأكسجين نتبع نفس العلاقات :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\frac{(P_{O_2})_1}{T_1} = \frac{(P_{O_2})_2}{T_2}$$

$$(P_{O_2})_2 = (P_{O_2})_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 0.21 \times \left(\frac{373}{273}\right) = 0.28692 \text{ atm}$$

ومن ثم نحسب عدد المولات لكل غاز عند الضغط الجديد:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n_{N_2} = \frac{1.079 \text{ atm} \times 4.19 \text{ L}}{0.082 \text{ L atm/K mol} \times 373 \text{ K}} = 0.14786 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{0.28692 \text{ atm} \times 4.19 \text{ L}}{0.082 \text{ L atm/Kmol} \times 373 \text{ K}} = 0.0393 \text{ mol}$$

وهو نفس العدد من المولات عند الضغط ودرجة الحرارة السابقة، وبالتالي فإن عدد المولات أو الجزيئات ثابت لا يتغير بتغير درجة الحرارة أو الضغط.

مثال (٧٤)

وعاء (A) حجمه (500 ml) متصل بوعاء آخر (B) حجمه 1000 ml، وكلاهما مملوء بالهواء عند (STP) سخن الوعاء B الى 100 ºC

أ) احسب ضغط الغاز عند هذه الدرجة

ب) احسب وزن الهواء الذي انتقل من B الى A

علماً بأن : (كثافة الهواء = 1.29 g/L عند STP).

الحل

يمكن حساب ضغط الغاز بتطبيق العلاقة للقانون الموحد للغازات :

$$\frac{P_oV}{T_o} = \frac{P\,V}{T}$$

$$\frac{P_o(V_A + V_B)}{T_1} = P\left(\frac{V_A}{T_o} + \frac{V_B}{T_o + 100}\right)$$

$$\Rightarrow P = \frac{\frac{P_o(V_A + V_B)}{T_o}}{\left(\frac{V_A}{T_o} + \frac{V_B}{T_o + 100}\right)} = \frac{\frac{P_o(V_A + V_B)}{T_o}}{\frac{V_A(T_o + 100) + T_oV_B}{T_o(T_o + 100)}} = \frac{P_o(V_A + V_B)}{\cancel{T_o}} \times \frac{\cancel{T_o}(T_o + 100)}{V_A(T_o + 100) + T_oV_B}$$

$$\Rightarrow P = \frac{P_o(V_A + V_B)(T_o + 100)}{V_A(T_o + 100) + T_oV_B}$$

$$P = \frac{76\ \text{cmHg}\ (500\ \text{cm}^3 + 1000\ \text{cm}^3) \times (273 + 100)}{500\ \text{cm}^3(273 + 100\ \text{K}) + 273\ \text{K} \times 1000\text{cm}^3} = \frac{76\ \text{cmHg} \times 1500\ \text{cm}^3\ \text{x}\ 373\ \text{K}}{500\ \text{cm}^3 \times 373\ \text{K} + 273\ \text{K} \times 1000\ \text{cm}^3}$$

$$P = 92.6\text{cm Hg}$$

وبالنسبة للوعاء B قبل التسخين وبعده، وبتطبيق القانون العام للغازات نجد أن:

$$P_oV = n_oRT_o,\ \ P\,V = n\,R\,T$$

$$\frac{P_oV}{P\,V} = \frac{n_oRT_o}{n\,R\,T} \Rightarrow \frac{P_o}{P} = \frac{n_oT_o}{n\,T}$$

$$P_on\,T = P\,n_oT_o$$

$$\frac{n}{n_o} = \frac{PT_o}{P_oT} = \frac{92.6 \times 273}{76 \times 373} = 0.89$$

ويعني ذلك أن ما يتبقى من الهواء في الوعاء B بعد التسخين يشكل 89% وما تسرب منه الى الوعاء A عبارة عن 11% وبذلك تكون كتلة الهواء المتسرب الى الوعاء A هي :

$$0.11 \times 1.29 = 0.1419\ \text{g}$$

مثال (٧٥)

كمية من غاز كتلها 0.0825 g تشغل حجماً قدره 27.34 ml عند 16.5 ºC وضغط 704 mmHg احسب الوزن الجزيئي للغاز.

الحل

$$P\,V = \frac{m}{Mw}\,R\,T$$

$$Mw = \frac{m}{P\,V}\,R\,T$$

$$Mw = \frac{0.0825\ g}{\left(\frac{704\ mmHg}{760\ mmHg/atm}\right) \times \left(\frac{27.34\ ml}{1000\ ml/L}\right)} \times 0.082\ \ atm.L/mol.K \times 289.5\ K = 77.3\ g/mol$$

مثال (٧٦)

غلاية سعتها 8 L صممت لكي تتحمل ضغوطاً حتى 1000 atm، وإذا كان في الغلاية 1.5 Kg من بخار الماء، وضح الى أي درجة حرارة يمكن تسخين تلك الغلاية قبل أن تنفجر.

الحل

بتطبيق العلاقة :

$$PV = \frac{m}{Mw}RT$$

$$T = \frac{P\ V\ Mw}{m\ R} = \frac{1000\ atm \times 8\ L \times 18\ g/mol}{1500\ g \times 0.082\ atm.\ L/K.mol} = 1170\ K\ \ (897\ {}^{o}C)$$

مثال (٧٧)

كثافة الثلج الجاف (ثاني أكسيد الكربون الصلب) تساوي $1.56\ g/cm^3$ أوجد حجم المول، والحجم لكل جزيء. (الوزن الجزيئي لـ CO_2 يساوي 44.01 g/mol).

الحل

وزن المول الواحد من الثلج الجاف لثاني أكسيد الكربون CO_2 = 44.01 g/mol

ومن العلاقة بين الكثافة والحجم :

$$d = \frac{m}{V}$$

$$V = \frac{m}{d} = \frac{44.01\ g}{1.56\ g/cm^3} = 28.2\ cm^3/mol$$

$$1mol\ of\ CO_2 contains\ N_A\ molecules = 6.022 \times 10^{23} molecules$$

$$\Rightarrow V(one\ molecule) = \frac{28.2\ cm^3/mol}{6.022 \times 10^{23}\ molecules/mol} = 4.68 \times 10^{-23} cm^3/molecule$$

مثال (٧٨)

احسب الحجم الذي يشغله (0.25 mol) من غاز الأكسجين عند ضغط (0.5 atm) ودرجة حرارة (50 ºC) علماً بأن : (R = 0.08206 L.atm/K.mol).

الحل

$$P\ V = n\ R\ T$$

$$0.5\ atm \times V = (0.25\ mol) \times (0.08206\ atm\ L/K\ mol) \times (298\ K)$$

$$V = \frac{(0.25\ mol) \times (0.08206\ atm\ L/K\ mol) \times (298\ K)}{0.5} = 12.23\ L$$

مثال (٧٩)

ما الحجم الذي يشغله (3.4 g) من غاز النشادر NH_3 عند درجة حرارة (27 ºC) وضغط (2 atm)؟

$$\left(Mw_{NH_3} = 17,\ m_{NH_3} = 3.4\ g.\ R = 0.0821\ L\ atm/K.\ mol\right)$$

الحل

والقانون PV = nRT يمكن كتابته بصيغة أخرى :

$$PV = \left(\frac{m}{Mw}\right) RT$$

$$V = \left(\frac{m}{Mw}\right) \frac{RT}{P}$$

$$V = \frac{3.4\ g}{17\ g\ mol^{-1}} \times \frac{0.0821\ L\ .\ atm\ mol^{-1}K^{-1} \times 300\ K}{2\ atm}$$

$$V = 2.463\ L$$

مثال (٨٠)

احسب الوزن الجزيئي لغاز ما إذا كان (10 g) من هذا الغاز تشغل (2.8 L) عند (27 ºC) وضغط (2 atm) حيث : (R = 0.0821 atm L/mol K).

الحل

$$P\ V = \frac{m}{Mw}\ R\ T$$

$$Mw = \frac{m}{PV}\ R\ T$$

$$Mw = \frac{10\ g}{2\ atm \times 2.8L} \times (0.0821\ atm\ L/Kmol)\ (300\ K)$$

$$Mw = 44\ g/mol$$

مثال (٨١)

ما كثافة غاز (C_2H_6) بوحدات g/L عند درجة حرارة 27 ºC وضغط 1.2 atm ؟

.(V = 1 L, R = 0.0821 atm. L/K. mol)

الحل

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{Mw}RT$$

$$PMw = \frac{m}{V}RT$$

$$PMw = dRT$$

$$d = \frac{PMw}{RT}$$

$$d = \frac{1.2\ atm \times 30\ g/mol}{(0.0821\ atm.L/mol\ K) \times 300\ K} = 2.46\ g/L$$

مثال (٨٢)

($560\ cm^3$) من غاز ثاني أكسيد الكربون وزنه ($1\ g$) في درجة حرارة وضغط معينين، وغاز آخر وزنه ($1.5\ g$) يشغل حجماً مقداره ($880\ cm^3$) في الدرجة الحرارية نفسها والضغط نفسه. أوجد الوزن الجزيئي لهذا الغاز المجهول.

الحل

يمكن تطبيق العلاقة

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{Mw}RT$$

$$\Rightarrow Mw = \frac{m}{PV}RT$$

وبالتالي :

$$Mw = \frac{m}{PV}RT$$

$$\frac{Mw_{CO_2}}{Mw_X} = \frac{\frac{m_{CO_2}RT}{PV_{CO_2}}}{\frac{m_X RT}{PV_X}} \Rightarrow \frac{Mw_{CO_2}}{Mw_X} = \frac{\frac{m_{CO_2}}{V_{CO_2}}}{\frac{m_X}{V_X}}$$

$$\frac{44}{Mw_X} = \frac{\frac{1}{560}}{\frac{1}{880}} \Rightarrow Mw_X = 42 \text{ g/mol}$$

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

كثافة الغاز (d) وكتلته المولية (Mw)

Gas Density and Molar Mass

استعمال قوانين الغازات لتعيين الوزن الجزيئي

Using the Gas Laws to Determine Molecular Weight

كثافة المادة هي كتلة حجم معين من المادة عند درجة حرارة معينة :

$$d = \left(\frac{m}{V}\right)$$

وبسبب تأثير درجة الحرارة على حجم الغاز مقارنة بأثره على حجم السائل أو الصلب فإنه يمكن استخدام القانون العام للغازات لمعرفة كثافة الغاز عند الظروف المختلفة.

ومن القانون العام للغازات المثالية يمكن إيجاد العلاقة بين كثافة غاز وكتلته المولية (وزنه الجزيئي Mw).

وتعتبر طريقة تعيين الوزن الجزيئي باستخدام قوانين الغازات من أفضل الطرق المستعملة في حالة المواد التي يمكن دراستها في الحالة الغازية وتنطبق عليها قوانين الغازات. فكما سبق أن درسنا أن مولاً واحداً من أي غاز يشغل حجماً قدره (22.4 L) في الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة (1 atm, 25 °C) . وبذلك لتعيين الوزن الجزيئي لغاز ما، علينا قياس أو حساب وزن 22.4 L منه في الظروف القياسية.

$$PV = n\,R\,T$$

$$P\,V = \frac{m}{Mw}RT$$

$$P\,Mw = \frac{m}{V}(RT)$$

$$P\,Mw = d\,R\,T$$

حيث :

m : كتلة الغاز بوحدة g

Mw : الوزن الجزيئي بوحدة (g/mol)

d : الكثافة بوحدة g/L عند استخدام الحجم بوحدة اللتر.

ويمكن أن تكون وحدة الكثافة g/ml وهي نفسها الوحدة g/cm^3 حيث أن : ($1\ ml = 1\ cm^3$) ، أي بشكل عام جرام/وحدة الحجم.

R : ثابت الغازات العامة (0.0821 L. atm/mol K).

الوزن الجزيئي للغاز بطريقة الكثافة الحدية
Molecular Weight of A gas by Limiting Density Method

إن معادلة الغاز المثالي الذي يحتوي على عدد مولات (n) وحجم (V) هي :

$$PV = nRT$$

وعندما يكون وزن الغاز (m) ووزنه الجزيئي (Mw) فإن عدد مولات الغاز هي :

$$n = \frac{m}{Mw}$$

وبالتالي فإن معادلة الغاز المثالي تصبح :

$$P\,V = \frac{m}{Mw}\,R\,T$$

وبإجراء بعض التعديلات على هذه المعادلة :

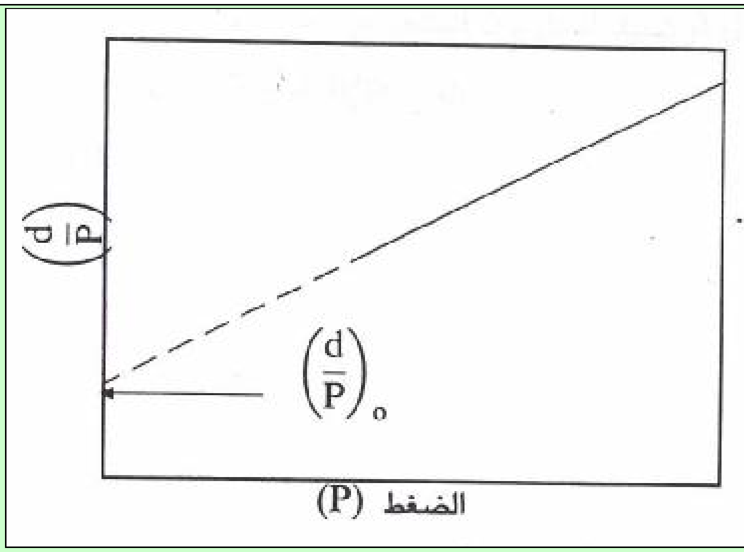
$$P\,Mw = \frac{m}{V}RT$$

$$P\,Mw = d\,R\,T$$

$$\Rightarrow Mw = \left(\frac{d}{P}\right)R\,T$$

وتمثل هذه، العلاقة بين كثافة الغاز ووزنه الجزيئي.

وبما أن (Mw)، و (R) ثابتة عند درجة حرارية معينة فإن $\left(\frac{d}{P}\right)$ يكون ثابتاً ولا يعتمد على (P) وهذا صحيح بالنسبة للغاز المثالي فقط (شكل ٦٤). أما بالنسبة للغاز الحقيقي فقد وجد أن $\left(\frac{d}{P}\right)$ يتغير بتغير الضغط (P) (شكل ٦٤).



الشكل ٦٤

لذا فإن في حالة الغاز المثالي فإن العلاقة بين $\left(\frac{d}{P}\right)$ والضغط (P) تكون علاقة خطية كما يلي :

إن إيصال الخط المستقيم الى قيم ضغوط منخفضة والى ضغط صفر يجعلنا نتكلم عن الغاز المثالي عند الضغوط المنخفضة وإن القيمة $\left(\frac{d}{P}\right)_o$ تسمى بالقيمة الحدية limiting Value وتكون المعادلة :

$$Mw = \frac{d}{P} R\,T$$

بالصورة التالية :

$$Mw = \left(\frac{d}{P}\right)_o R\,T$$

والتي يمكن من خلالها حساب الوزن الجزيئي للغاز.

تعرف هذه الطريقة بطريقة الكثافة الحدية limiting Density Method لحساب الوزن الجزيئي للغاز.

وتعتبر هذه الطريقة من الطرق المضبوطة جداً وتستخدم في بعض الأحيان لحساب الوزن الذري المضبوط لبعض العناصر.فمثلاً لقد وجد أن الوزن الجزيئي المضبوط للأمونيا بهذه الطريقة هو (17.034)، ولما كان الوزن الذري للهيدروجين هو (1.0080) فإن الوزن الذري للنيتروجين هو :

$$17.034 = \text{Atomic weight of } N_2 + 3 \times 1.0080$$

$$\text{Atomic weight } (N_2) = 17.034 - 3.024 = 14.010$$

إن كثافة الغاز عند ضغط معين يمكن حسابها بطرق عديدة ومن أكثر الطرق شيوعاً هي طريقة ركنولت Regnualt's method :

طريقة ركنولت لحساب كثافة الغاز

الخطوات :

- وفي هذه الطريقة فإنه يتم ملء إناء زجاجي بالغاز عند ضغط معين
- ثم يتم وزنه.
- ثم يحدد وزن الغاز من معرفة وزن الإناء فارغاً ووزن الإناء مع الغاز فإن الفرق في الوزنين يمثل وزن الغاز
- تحدد كثافة الغاز بقسمة وزنه على حجمه وهذا يمثل كثافة الغاز في ضغط معين.

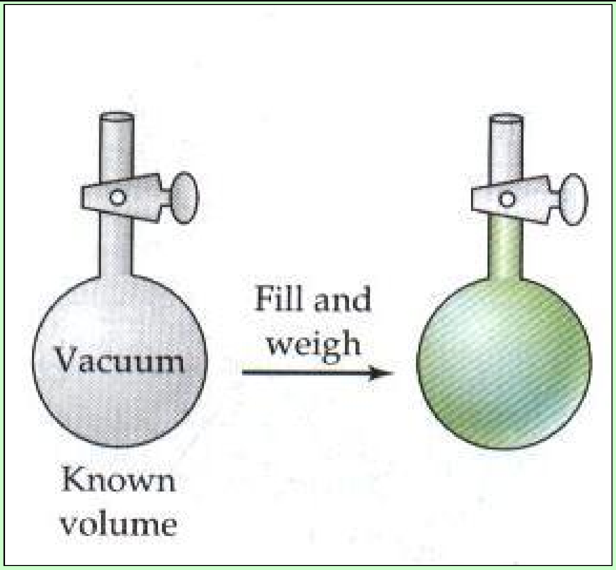


Fig. 65 : Determining the density of an unknown gas. A bulb of known volume is evacuated, weighed when empty, filled with gas at a known pressure and temperature, and weighed again. Dividing the mass by the volume gives the density.

كما ويمكن حساب الوزن الجزيئي للمواد المتطايرة Volatile Substances بطريقة فكتور ماير Victor –Mayer Method.

طريقة فكتور ماير لحساب الوزن الجزيئي للمواد المتطايرة

وفيها :

- يتم تحويل وزن معين من المادة الى بخار مما يسبب إزاحة حجم معين من الهواء بقدر حجم المادة المراد قياس وزنها الجزيئي.
- يجمع الهواء فوق الماء وأن هذا الحجم مقاس في الضغط الجوي وفي درجة حرارة معينة.

مثال (٨٣)

ما كثافة غاز CO_2 عند الظروف القياسية (STP).

الحل

$$Mw_{CO_2} = (1 \times 12 + 2 \times 16) = 44 \text{ g/mol}$$

$$PMw = d\,RT$$

$$d = \frac{P\,Mw}{R\,T}$$

$$d = \frac{(1\text{atm}) \times (44 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ atm.L.mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (273 \text{ K})}$$

$$d = 1.96 \text{ g/L}$$

ويمكن حل المسألة بطريقة أخرى وهي أنه من المعلوم أن حجم (1 mol) من أي غاز = 22.4 L

ووزن المول الواحد من غاز CO_2 = 44 g وبالتالي يمكن حساب الكثافة كما يلي :

$$d = \frac{m}{V}$$

$$d = \frac{44 \text{ g}}{22.4 \text{ L}}$$

$$d = 1.96 \text{ g/L}$$

مثال (٨٤)

ما كثافة غاز الأكسجين O_2 عند الظروف القياسية (STP)

(الكتلة الذرية للأكسجين = 16).

الحل

$$Mw_{O_2} = 2 \times 16 = 32 \text{ g/mol}$$
$$PMw = d\,R\,T$$
$$d = \frac{P\,Mw}{RT}$$
$$d = \frac{1\text{atm} \times 32 \text{ g/mol}}{(0.082 \text{ L.atm/mol K}) \times (273 \text{ K})}$$
$$d = 1.43 \text{ g/L}$$

طريق أخرى للحل :

حجم مول واحد من غاز الأكسجين عند درجة حرارة (0 ºC) هو 22.4 L، ووزن المول الواحد يساوي 32 g/mol

وبالتالي فإن :

$$d = \frac{m}{V} = \frac{32 \text{ g}}{22.4 \text{ L}}$$
$$d = 1.43 \text{ g/L}$$

مثال (٨٥)

احسب كثافة غاز (N_2) عند (- 5º C) وضغط (74 cm Hg) (الوزن الذري للنيتروجين = 14).

الحل

$$P = \frac{74 \text{ cm Hg}}{76 \text{ cm Hg/ atm}} = 0.974 \text{ atm}$$
$$T = (-5 + 273) = 268 \text{ K}$$
$$Mw_{N_2} = 2 \times 14 = 28 \text{ g/mol}$$
$$P\,Mw = d\,R\,T$$
$$d = \frac{P\,Mw}{R\,T} = \frac{(0.974 \text{ atm}) \times (28 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L. atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (268 \text{ K})} = 1.24 \text{ g/L}$$

مثال (٨٦)

ما الوزن الجزيئي لغاز كثافته (1.23 g/L) عند الظروف القياسية (STP)
.(R = 0.0821 L. atm/mol. K)

الحل

$$PMw = dRT$$

$$Mw = \frac{dRT}{P}$$

$$Mw = \frac{(1.23\ g/L) \times (0.0821\ L\ atm\ mol^{-1}K^{-1}) \times (273\ K)}{(1\ atm)}$$

$$Mw = 27.57\ g/mol$$

مثال (٨٧)

ما الوزن الجزيئي لغاز كثافته (2.3 g/L) عند درجة حرارة (- 25 °C) وضغط قدره (2.35 atm) حيث ($R = 0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-1}\ K^{-1}$)

الحل

$$PMw = dRT$$

$$Mw = \frac{dRT}{P}$$

$$Mw = \frac{(2.3\ g/L) \times (0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-1}K^{-1}) \times (-25 + 273)}{(2.35\ atm)}$$

$$Mw = 19.93\ g/mol$$

مثال (٨٨)

إذا كانت كثافة غاز الآرجون (Ar) عند (- 5 °C) تساوي (1 g/L) احسب الضغط بوحدة (atm) عند نفس الدرجة (الوزن الذري للآرجون = 40).

الحل

$$PMw = d\,R\,T$$

$$P = \frac{d\,R\,T}{Mw}$$

$$P = \frac{(1\ g/L) \times (0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-1}\ K^{-1}) \times (-5 + 273)}{40}$$

$$P = 0.55\ atm$$

مثال (٨٩)

إذا فرض أن مركز الشمس يتكون من غازات متوسط وزنها الجزيئي (2 g/mol) وكثافتها ($1.4\ g/cm^3$) وضغطها (1.4×10^9 atm) احسب درجة الحرارة في مركز الشمس ($R = 0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-1}\ K^{-1}$)

الحل

الكثافة لا بد أن تكون بوحدة (g/L) :

$$d = \frac{0.0014\ g}{cm^3}$$

$$d = \frac{0.0014\ g}{\frac{1 cm^3}{1000\ cm^3/L}}$$

$$d = \frac{(0.0014\ g)}{0.001\ L} = 1.4\ g/L$$

ويمكن حساب درجة الحرارة كما يلي :

$$P\,Mw = d\,R\,T$$

$$T = \frac{P\,Mw}{d\,R}$$

$$T = \frac{(1.4 \times 10^9\ atm) \times (2\ g/mol)}{(1.4\ g/L) \times (0.0821\ L.atm\ mol^{-1} K^{-1})} = 2.44 \times 10^{10}\ K$$

مثال (٩٠)

إذا كان ضغط غاز الإيثان(C_2H_6) هو (1.2 atm) ودرجة حرارته (27 ºC) أوجد كثافة هذا الغاز بوحدة (g/ml)، علماً بأن : (الكتل الذرية : (H = 1, C = 12).

الحل

$$PMw = d\,R\,T$$

$$d = \frac{PMw}{RT}$$

$$d = \frac{(1.2\ \text{atm}) \times (2 \times 12 + 6 \times 1)}{(0.0821\ \text{L. atm. mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \times (300\ \text{K})}$$

$$d = 1.46\ \text{g/L}$$

ونحول هذا القيمة الى وحدة g/ml كما هو مطلوب في السؤال :

$$d = \frac{1.46\ \text{g}}{\text{L}} = \frac{1.46\ \text{g}}{1000\ \text{ml}} = 1.46 \times 10^{-3}\ \text{g/ml}$$

حسابات على التفاعلات غازية

مثال (٩١)

احسب حجم غاز الكلور (Cl_2) الذي يمكن الحصول عليه من تفاعل (9.125 g) من كلوريد الهيدروجين (HCl) عند (20 °C) وضغط قدره (836 mmHg) مع فائض من $KMnO_4$ حسب التفاعل التالي :

$$2KMnO_4 + 16HCl \longrightarrow 8H_2O + 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2$$

الحل

أولاً نوجد عدد مولات غاز الكلور المتكونة ومن ثم نعوض بهذا العدد في معادلة الغاز المثالي لنحسب الحجم.

حساب عدد مولات غاز HCl المتفاعلة :

$$n_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{Mw_{HCl}}$$

$$n_{HCl} = \frac{9.125g}{(1 + 35.5)} = 0.25 \text{ mol}$$

ومن المعادلة :

$$16 \text{ mol HCl} \longrightarrow 5 \text{ mol } Cl_2$$

$$0.25 \text{ mol HCl} \longrightarrow n_{Cl_2}$$

$$n_{Cl_2} = \frac{5 \times 0.25}{16} = 0.0781 \text{ mol}$$

ولحساب حجم غاز الكلور المتكون نعوض في معادلة الغاز المثالي :

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$V = \frac{0.0781\ \text{mol} \times 0.0821\ \text{L.atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times (20 + 273)^{o}\text{K}}{\left(\frac{836\ \text{mmHg}}{760\ \text{mmHg atm}^{-1}}\right)} = 1.71\ \text{L}$$

مثال (٩٢)

احسب وزن هيدريد الكالسيوم CaH_2 اللازم لإنتاج (0.6 L) من غاز الهيدروجين (H_2) عند درجة حرارة (20 °C) وضغط (1.0 atm) حسب التفاعل التالي :

$$CaH_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2(g)$$

الحل

نحسب أولاً عدد مولات غاز الهيدروجين الناتجة من المعطيات في السؤال بتطبيق قانون الغاز المثالي :

$$P_{H_2}V = n_{H_2}RT$$

$$n = \frac{P_{H_2}V}{RT}$$

$$n_{H_2} = \frac{1.0\ \text{atm} \times 0.6\ \text{L}}{0.0821\ \text{L.atm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times (20 + 273)\ \text{K}}$$

$$n_{H_2} = 0.025\ \text{mol}$$

ومن المعادلة :

$$1\ \text{mol}\ CaH_2 \longrightarrow 2\ \text{mol}\ H_2$$

$$n_{CaH_2} \longrightarrow 0.025\ \text{mol}\ H_2$$

$$n_{CaH_2} = \frac{1 \times 0.025}{2}$$

$$n_{Ca(OH)_2} = 0.0125\ \text{mol}$$

ولتحويل هذه الكمية الى وزن بالجرام :

$$n_{CaH_2} = \frac{m_{CaH_2}}{Mw_{CaH_2}}$$

$$m_{CaH_2} = n_{CaH_2} \times Mw_{CaH_2}$$

$$m_{CaH_2} = 0.0125\ \text{mol} \times (40 + 2 \times 1)\ \text{g mol}^{-1}$$

$$m_{CaH_2} = 0.525\ \text{g}$$

مثال (٩٣)

كم لتراً من غاز الهيدروجين في الشروط القياسية ينتج من تفاعل g 15 من الكالسيوم :

$$Ca + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2$$

(الكتلة الذرية للكالسيوم = 40).

الحل

نوجد عدد مولات الكالسيوم المتفاعلة :

$$n_{Ca} = \frac{m_{Ca}}{Mw_{Ca}}$$

$$n_{Ca} = \frac{15\ \text{g}}{40\ \text{g mol}^{-1}}$$

$$n_{Ca} = 0.375\ \text{mol}$$

ومن المعادلة :

$$1\ \text{mol Ca} \longrightarrow 1\text{mol}\ H_2$$

$$0.375\ \text{mol Ca} \longrightarrow n_{H_2}$$

$$n_{H_2} = \frac{1 \times 0.375}{1} = 0.375\ \text{mol}$$

ولحسم حجم غاز الهيدروجين نطبق معادلة الغاز المثالي :

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$V = \frac{0.375\ mol \times 0.0821\ L.\ atm\ mol^{-1}K^{-1} \times 273\ K}{1\ atm}$$

$$V = 8.40\ L$$

مثال (٩٤)

عند الظروف المعيارية (القياسية)، احسب عدد لترات ثاني أكسيد الكربون CO_2 الناتج من تفاعل (0.05 mol) من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ حسب التفاعل التالي :

$$CaCO_3(S) + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2(g)$$

الحل

الجواب : 1.12 L

مثال (٩٥)

احسب حجم غاز الهيدروجين الناتج من تفاعل 4.6 g من الصوديوم Na عند (40 ^oC) وضغط قدره (0.8 atm) حسب التفاعل التالي :

$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$$

الحل

الجواب : 3.2 L

مثال (٩٦)

ما وزن كلورات البوتاسيوم المتفككة لدى الحصول على (100 L) من الأكسجين في الشروط النظامية :

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$$

الأوزان الذرية (K = 39.1, Cl = 35.5, O = 16)

الحل

الجواب : 364.49 g

مثال (٩٧)

احسب وزن الإيثانول C_2H_5OH اللازم للتفاعل مع (146 L) من الأكسجين (O_2) عند (27 °C) وضغط قدره (91.2 cmHg) حسب التفاعل :

$$C_2H_5OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

الكتل الذرية (H = 1, C = 12, O = 16)

الحل

الجواب : 109.066 g

مثال (٩٨)

ما حجم الأكسجين عند (STP)الذي يمكن إنتاجه بتسخين (112 g) من كلورات البوتاسيوم ($KClO_3$).

$$2KClO_3(s) \xrightarrow[\text{heat}]{MnO_2} 2KCl(s) + 3O_2(s)$$

الحل

الحجم $VO_2 = 30.7$ L

مثال (٩٩)

خليط من (1.80 g) من كلورات البوتاسيوم ($KClO_3$) و كلوريد البوتاسيوم (KCl) سخنت حتى تحلل كل ($KClO_3$) . وبعد التجفيف ، فإن الأكسجين المتحرر احتل (405 ml) عند (25 °C) عندما كان الضغط البارومتري (745 torr).

أ) كم مولاً من الأكسجين أنتج؟

ب) ما نسبة $KClO_3$ في الخليط؟

الحل

أ) عدد مولات الأكسجين تساوي (0.0162 mol)   ب) $\%KClO_3 = 73.3\ \%$

قانون دالتون للضغوط الجزئية

Dalton's Law of Partial Pressures (1807)

كان من الاهتمامات الرئيسة للعالم دالتون دراسة الظروف المناخية والجوية . ولقد احتفظ لمدة ٥٧ عاماً بكتيب خاص دون فيه "ملاحظات على الطقس" ووصف فيه بعض الأجهزة المستعملة في قياس الظروف المناخية، كمقياس درجة الحرارة، ومقياس الضغط الجوي، ومقياس درجة تشبع الهواء ببخار الماء الجوي.

وقد أدت دراسته لتركيب الهواء الجوي الى وضع النظرية الذرية. كما أن دراسته لتغير ضغط بخار الماء في الجو أدت الى اكتشافه لعلاقة أولية بسيطة تتضمن الضغط الكلي لخليط غازي. **فقد وجد أن درجة تشبع الهواء الجوي ببخار الماء تعتمد فقط على درجة الحرارة**. فعند درجة (25 °C) يكون أعلى ضغط يحصل عليه بخار الماء هو 24 mm Hg، وهذا يعني أنه إذا سمح للماء أن يتبخر داخل وعاء مغلق، فإن ضغط بخار الماء يصل الى حد أقصى مقداره 24 mmHg عند درجة 25 °C. وبذلك إذا كان الهواء موجوداً داخل الوعاء وضغطه يساوي 760 mmHg فإن الضغط الكلي داخل الوعاء :

$$P_t = P_{air} + P_{H_2O}$$

$$P_t = 760 + 24 = 784 \text{ mmHg}$$

أما إذا كان الوعاء مفرغاً من الهواء وضغطه = صفراً، فإن الضغط الكلي في هذه الحالة يساوي ضغط بخار الماء (24 mmHg) .

وقد أجرى دالتون التجربة باستعمال غازات أخرى وحصل على نفس النتيجة. فمثلاً إذا احتوى الإناء على غاز النيتروجين(N_2) وضغطه 500 mmHg ففي وجود الماء يرتفع الضغط الى 524 mmHg عند درجة 25 °C.

وعلى أساس هذه الدراسات فقد استنتج عام (1801) أن :

" الضغط الكلي لخليط من الغازات لا تتفاعل مع بعضها يساوي مجموع الضغوط الجزئية لهذه الغازات إذا شغل كل غاز الحيز بمفرده".

وهذا يعني أن الضغط الجزئي الناتج من غاز موجود مع مجموعة من الغازات دون أن تتفاعل كيميائياً يساوي ضغط الغاز بمفرده. وبذلك سوف نتعامل مع كل غاز في مزيج من الغازات كما لو كان هو الغاز الوحيد الموجود.

إن المسافات الكبيرة التي تفصل بين جزيئات الغاز كفيلة بأن تضمن لكل غاز استقلالاً عن غيره في الخليط، وحرية في حركة جزيئاته. وعلى هذا الأساس نتوقع أن يؤثر كل من الغازات بضغط خاص به، وكأنه الوحيد الذي يشغل الحجم المحدد، وأن يكون الضغط الكلي للمخلوط مجموع هذه الضغوط الجزئية للغازات المكونة له.

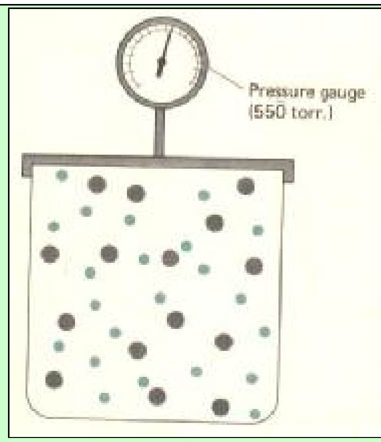


Fig. 66 : Dalton's Law of partial pressures. Partial pressure of oxygen gas (small dots) is 250 torr, and partial pressure of nitrogen gas (large dots) is 300 torr

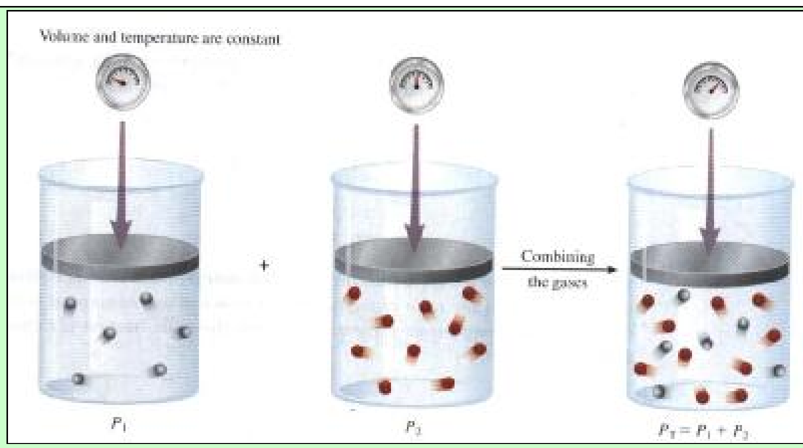
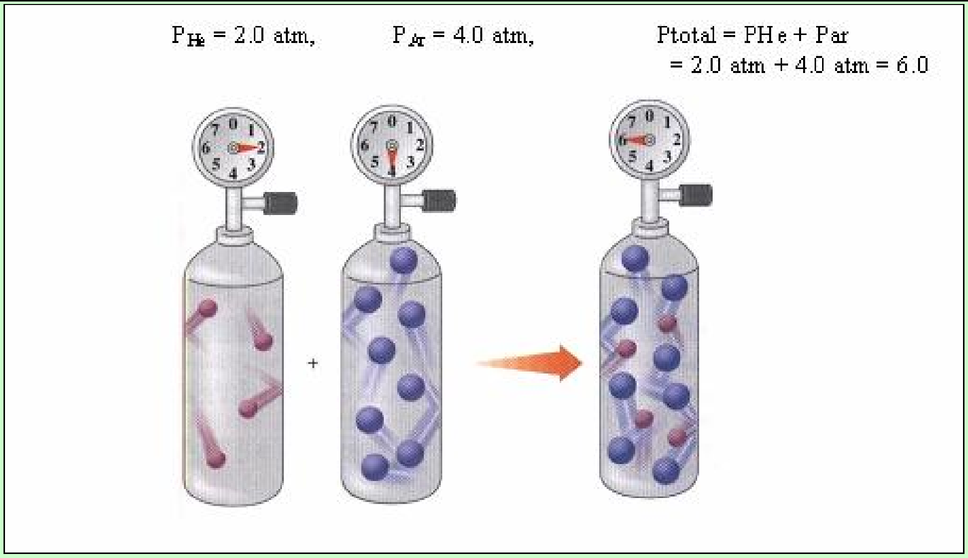


Fig. 67 : Schematic illustration of Dalton's law of partial pressures.



شكل ٦٨

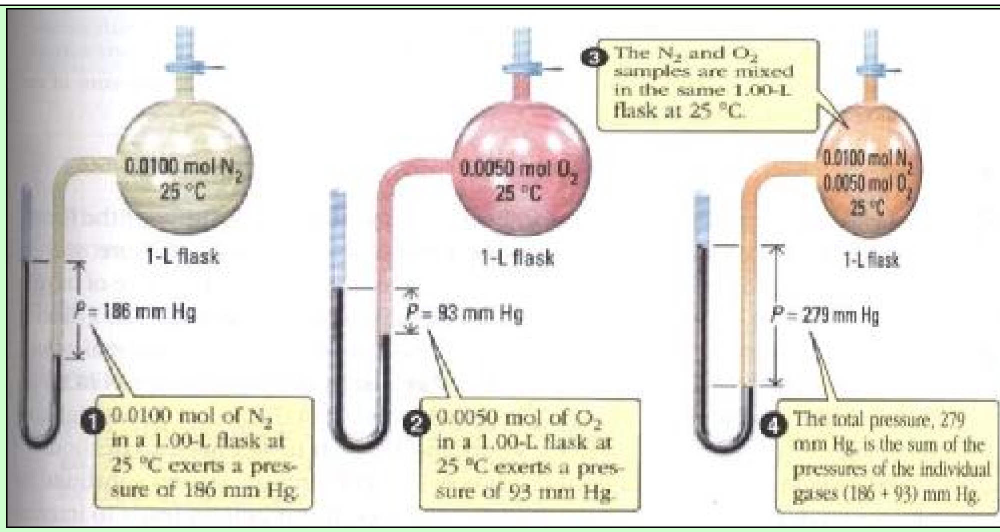


Fig. 69 : Dalton's law of partial pressures

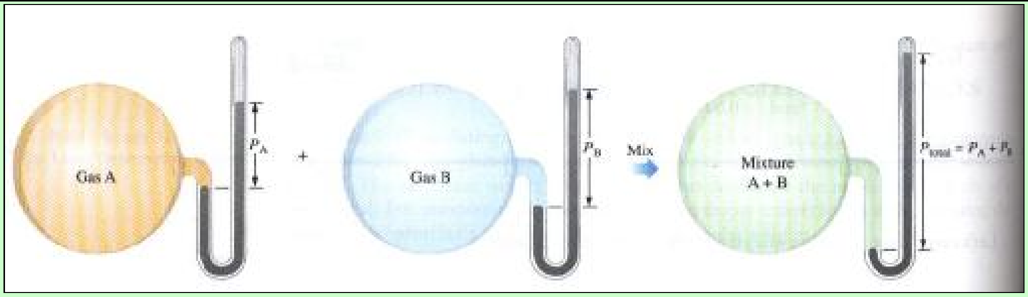


Fig. 70 : An illustration of Dalton's Law. When the two gases A and B are mixed in the same container at the same temperature, they exert a total pressure equal to the sum of their partial pressure.

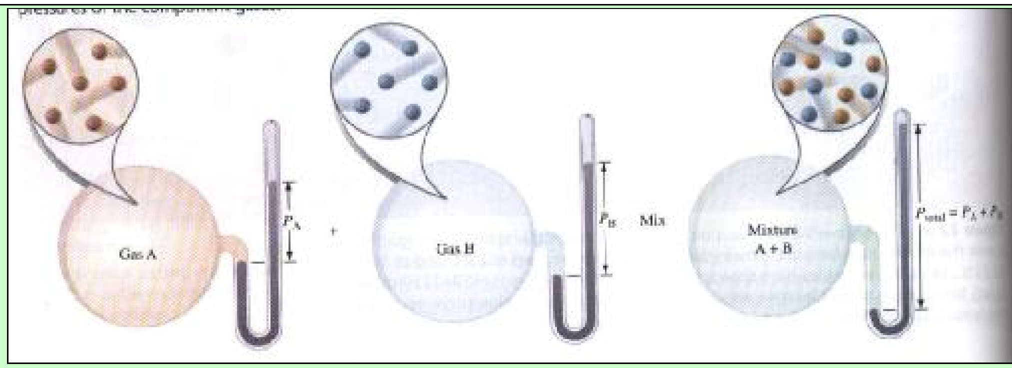


Fig. 71 : A molecular interpretation of Dalton's Law. The molecules act independently in the mixture, so each gas exerts its own partial pressure due to its molecular collisions with the walls. The total gas pressure is the sum of the partial pressures of the component gases.

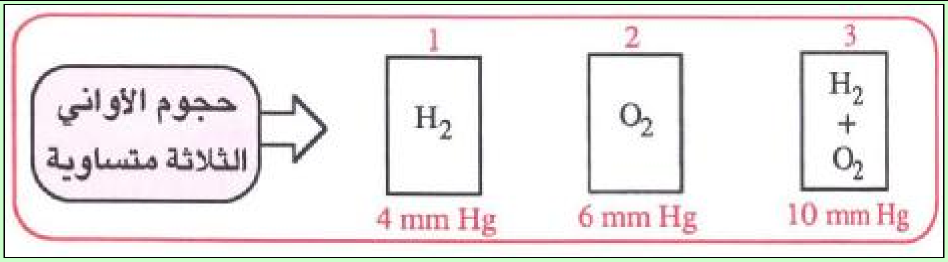
فلنأخذ مثلاً ثلاثة أوعية مليئة بغازات، سعة كل منها 1 L، وعند نفس درجة الحرارة :

- أحدها يحتوي على غاز النيتروجين (N_2) عند ضغط 0.5 atm
- والثاني يحتوي على غاز الأكسجين (O_2) بضغط 0.75 atm
- و الثالث يحتوي على غاز الهيدروجين (H_2) عند ضغط 0.1 atm

فإذا اختلطت هذه الغازات في إناء واحد، سعته لتر واحد، فإن الضغط الكلي (P_t) يساوي مجموع ضغوط هذه الغازات منفصلة عند نفس الدرجة والحجم:

$$P_t = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{H_2}$$
$$P_t = 0.5 + 0.75 + 0.1$$
$$P_t = 1.35$$

ويعرف ضغط غاز بذاته في خليط من الغازات بالضغط الجزئي، وبالإستعانة بالشكل (٧٢).



شكل ٧٢

حيث تكون كل الأوعية من نفس الحجم وكل منها له مانومتر لقياس الضغط . ولنفترض أن عينة من الهيدروجين قد ضخت داخل الوعاء الأول، وأن ضغطها المقيس هو (4 mmHg)، وأن عينة من الأكسجين قد ضخت في الوعاء الثاني، وأن ضغطها المقيس هو (6 mmHg). وإذا نقلت كلتا العينتين الى الوعاء الثالث فإنه يلاحظ أن الضغط يكون (10 mmHg).

وبذلك فإنه يمكن صياغة قانون دالتون للضغوط الجزئية على النحو التالي :

" الضغط الكلي لخليط من الغازات لا تتفاعل مع بعضها البعض في حجم معين وعند درجة حرارة معينة يساوي مجموع الضغوط الجزئية لهذه الغازات"

ويعبر عنه رياضياً في حالة خليط يحتوي على عدد (n) من الغازات.

$$P_t = P_1 + P_2 + \ldots\ldots\ldots\ldots + P_n$$

وهذا يعني أنه عند وضع أكثر من غاز (لا تتفاعل كيميائياً) في نفس الوعاء يكون الضغط الممارس من قبل كل غاز في المزيج نفسه كما لو كان هو الغاز الوحيد في الوعاء. والضغط الممارس من قبل كل غاز في المزيج يدعى الضغط الجزئي (Partial Pressure) .

فلو كان لدينا غازات (A, B, C)، عدد مولاتها (n_A, n_B, n_C) فإن ضغوطها الجزئية تحسب كما يلي :

$$P_A V = n_A RT \Rightarrow P_A = \frac{n_A R T}{V}$$

$$P_B V = n_B RT \Rightarrow P_B = \frac{n_B R T}{V}$$

$$P_C V = n_C RT \Rightarrow P_C = \frac{n_C R T}{V}$$

$$P_t = P_A + P_B + P_C$$

$$P_t = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} + \frac{n_C RT}{V}$$

$$\Rightarrow P_t = \frac{(n_A + n_B + n_C) R T}{V}$$

$$P_t = \frac{n_t R T}{V}$$

$$\Rightarrow P_t V = n_t RT$$

ومن هنا فإن المعادلة العامة للغازات في صورتها العامة في حالة الغازات النقية :

$$PV = nRT$$

يمكن تطبيقها على مخلوط من الغازات تماماً :

$$P_t V = n_t RT$$

ولتطبيق قانون دالتون في كثير من المسائل العملية فإننا نشتق ما يسمى بالكسر الضغطي (Pressure Fraction) وهو نسبة الضغط الجزئي لأي مكون من مكونات المخلوط الى الضغط الكلي:

$$\text{pressure fraction} = \left(\frac{P_A}{P_t}\right)$$

ويمكن أن يحسب لأي غاز بقسمة معادلة الغاز المثالي في الحالة النقية على معادلة الغاز المثالي في حالة مخلوط الغازات :

$$P_A V = n_A RT$$
$$P_t V = n_t RT$$
$$\frac{P_A V}{P_t V} = \frac{n_A\ R\ T}{n_t\ R\ T}$$
$$\Rightarrow \frac{P_A}{P_t} = \frac{n_A}{n_t} = X_A$$
$$\frac{P_B}{P_t} = \frac{n_B}{n_t} = X_B$$
$$\frac{P_C}{P_t} = \frac{n_C}{n_t} = X_C$$

حيث (X_A, X_B, X_C) هي الكسور المولية (Mole Fraction) للغازات (A, B, C). ومجموع الكسور المولية هو واحد:

$$\sum X = 1$$

ويمكن حساب الضغط الجزئي لأي مكون من مكونات المخلوط كما يلي :

$$P_A = X_A P_t$$
$$P_B = X_B\ P_t$$
$$P_C = X_C\ P_t$$

وتتبع معظم مخاليط الغازات البسيطة قانون دالتون تحت الضغط الجوي **ولكن كثيراً منها يظهر حيوداً ملحوظاً تحت الضغوط العالية تماماً كما تظهر الغازات الحقيقية حيوداً عن القانون العام للغازات المثالية تحت الضغوط العالية. وسوف يتعاظم الحيود عن قانون الغاز المثالي كلما ازداد الضغط الكلي.** ويمكن استعمال القانون السابق مادام الغاز بعيداً عن منطقة التسييل للغازات المكونة للخليط.

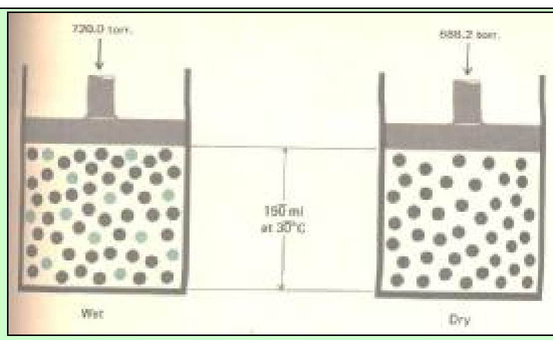
- **ولا يعزى ذلك الحيود فقط الى التجاذبات بين جزيئات من نفس النوع، ولكن أيضاً الى تجاذبات بين الأنواع المختلفة من الجزيئات.**
- وعلاوة على ذلك، فإن **الفراغ الذي يحتوي الجزيئات في الخليط يكون مشغولاً جزئياً بجزيئات من أنواع مختلفة**، مما يقلل بذلك الحجم الفعال (effective

volume) للغازات الموجودة، ومع ذلك فإنه عملياً يمكن استعمال قانون دالتون دون خطأ كبير وذلك عند ضغوط في نطاق واحد جو، حيث يكون الحيود صغيراً.

تجميع الغازات فوق سطح الماء

Collecting Gases Over Water

من التطبيقات العملية لقانون دالتون للضغوط الجزئية حساب ضغوط الغازات المتجمعة فوق سائل. وكثيراً ما تجمع الغازات المحضرة في المختبر عن طريق إزاحة الماء. وإذا جمع الغاز فوق سطح سائل متطاير مثل الماء (الأشكال ٧٤ – ٧٨) فيجب إجراء تصحيح لضغطه نظراً لكمية بخار الماء الموجودة مع الغاز (يكون الغاز الذي يجمع بهذه الطريقة ملوثاً بجزيئات الماء التي تتبخر الى داخل الغاز (شكل ٧٣)، ويكون الغاز المتجمع فوق الماء مشبعاً ببخار الماء الذي يشغل الحجم الكلي للغاز وله ضغط جزئي. والضغط الجزئي لبخار الماء (Vapor Pressure) محدد عند كل درجة حرارة ولا يعتمد على طبيعة الغاز أو ضغطه. هذه القيمة المحددة لضغط بخار الماء – كدالة في درجات الحرارة – موجودة في جداول بالمراجع العلمية.



شكل ٧٣

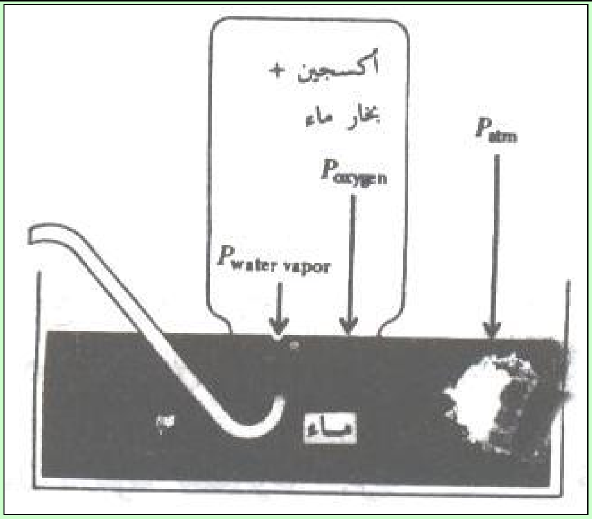


Fig. 74 : Pressure of a wet and dry gas

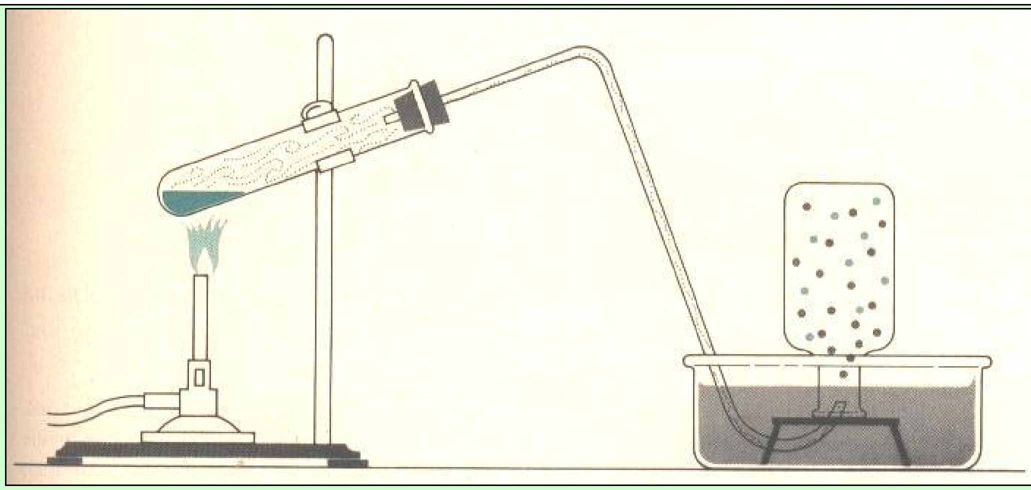


Fig. 75 : Collection of a gas over water. The water vapor is shown in the collection bottle as (dark dots), and the gas as (green dots).

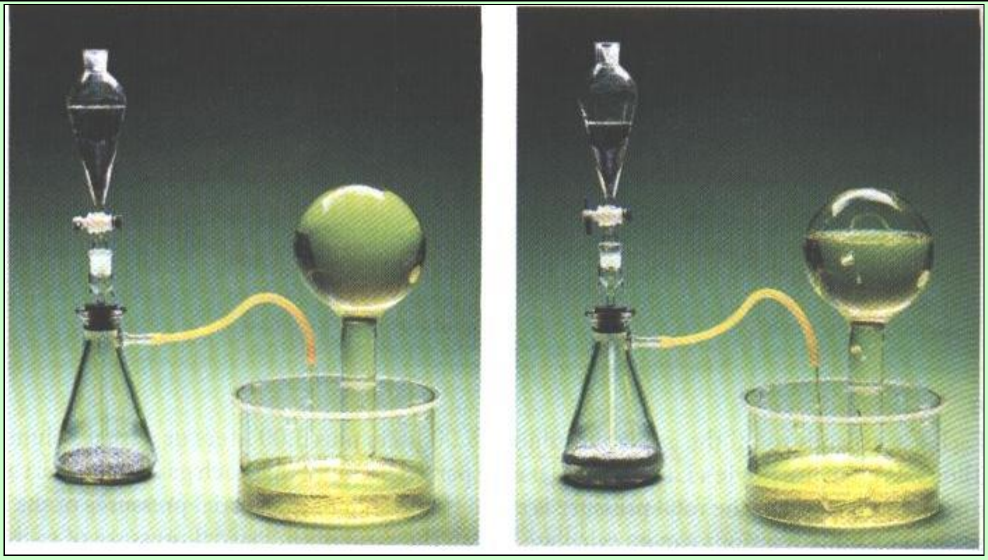
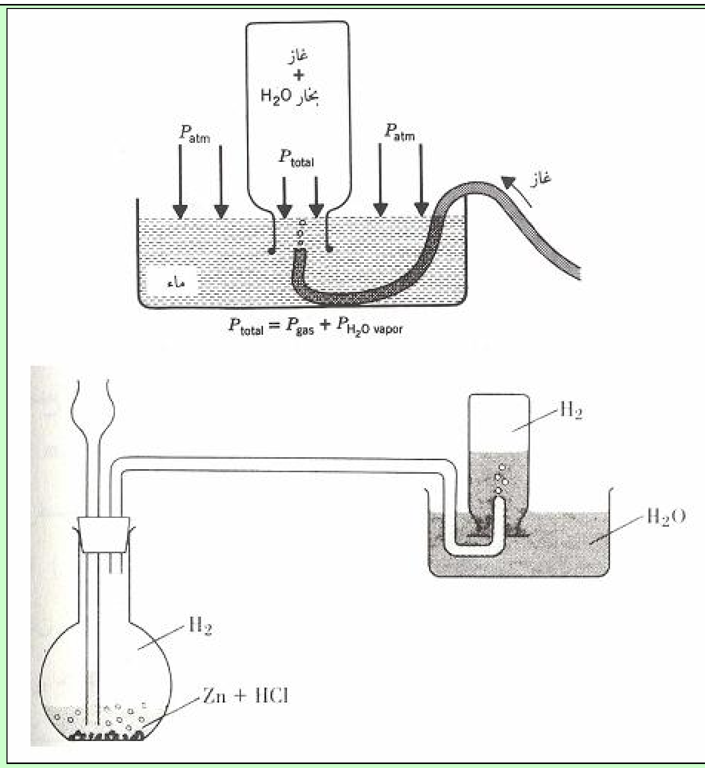


Fig. 77 : Apparatus for preparing hydrogen from zinc and sulfuric acid.
$Zn(s) + 2H^{+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$ **. The hydrogen is collected by displacement of water.**



شكل ٧٦

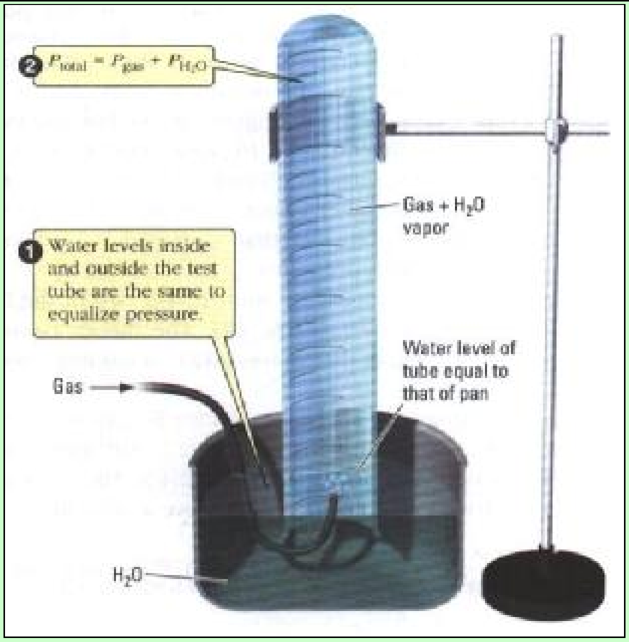


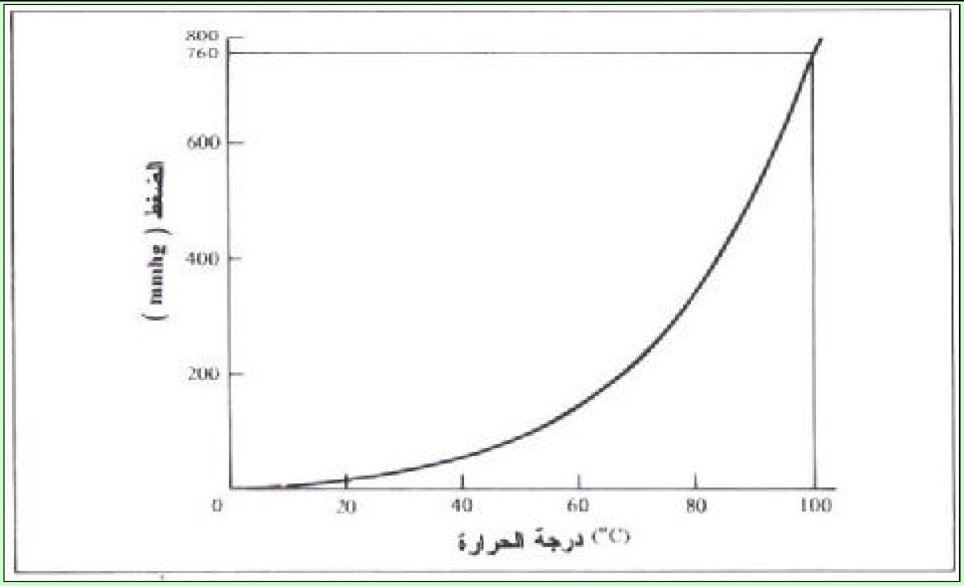
Fig. 78 : Collection gas over water

جدول ١٦ : ضغط بخار الماء كدالة لدرجة الحرارة

vapor Pressure of Water at Different Temperatures

T °C	P kPa	P mmHg	T °C	P kPa	P mmHg	T °C	P kPa	P mmHg
0	0.61	4.6	24	2.97	22.4	40	7.37	55.3
1	0.65	4.9	25	3.17	23.8	45	9.59	71.9
2	0.71	5.3	26	3.36	25.2	98	94.30	707.3
3	0.76	5.7	17	1.93	14.5	99	97.75	733.2
4	0.81	6.1	18	2.07	15.5	100	101.325	760.0
5	0.87	6.5	19	2.20	16.5	101	105.00	787.6
6	0.93	7.0	20	2.33	17.5	50	12.33	92.5
7	1.00	7.5	21	2.49	18.7	55	15.73	118.0
8	1.07	8.0	22	2.64	19.8	60	19.92	149.4
9	1.15	8.6	27	3.56	26.7	65	25.00	187.5
10	1.23	9.2	28	3.77	28.3	70	31.16	233.7
11	1.31	9.8	29	4.00	30.0	75	38.54	289.1
12	1.40	10.5	30	4.24	31.8	80	47.34	355.1
13	1.49	11.2	31	4.49	33.7	85	57.81	433.6
14	1.60	12.0	32	4.76	35.7	90	70.10	522.8
15	1.71	12.8	33	5.03	37.7	95	84.54	634.1
16	1.81	13.6	34	5.32	39.9	96	87.67	657.6
23	2.81	21.1	35	5.63	42.2	97	90.94	682.1

منحنى تغير ضغط بخار الماء مع درجة الحرارة يظهر بالشكل (٧٩)



شكل ٧٩ : ضغط بخار الماء بدلالة درجة الحرارة. تذكر أنه عند درجة غليان الماء (100 °C) فإن الضغط يكون (760 mm Hg) والذي يساوي (1 atm).

ويساهم ضغط بخار الماء في الضغط الكلي للغاز الرطب. وحسب قانون دالتون للضغوط الجزئية فإن :

الضغط الكلي = ضغط الغاز + ضغط بخار الماء المشبع.

$$P_t = P_{gas} + P_{H_2O}$$

ضغط الغاز = الضغط الكلي – ضغط بخار الماء المشبع.

$$P_{gas} = P_t - P_{H_2O}$$

ضغط بخار الماء = الضغط الكلي – ضغط الغاز.

$$P_{H_2O} = P_t - P_{gas}$$

وإذا جمع الغاز فوق سطح الزئبق فليس من الضروري إجراء تصحيحات لضغط بخار الزئبق لأن ضغط بخار الزئبق يعتبر كمية مهملة عند درجات الحرارة العادية. ونلاحظ أن مستوى الماء واحداً داخل دورق التجميع وخارجه، لذلك فإن الضغط في الداخل يجب أن يكون مساوياً للضغط في الخارج (أي يساوي الضغط الجوي). والضغط الجوي يمكن قياسه بواسطة جهاز البارومتر. أما ضغط بخار الماء يمكن

الحصول عليه من الجدول (١٦) إذا عرفنا درجة الحرارة، وبالتالي فإنه يمكن لحساب الضغط الجزئي للغاز النقي :

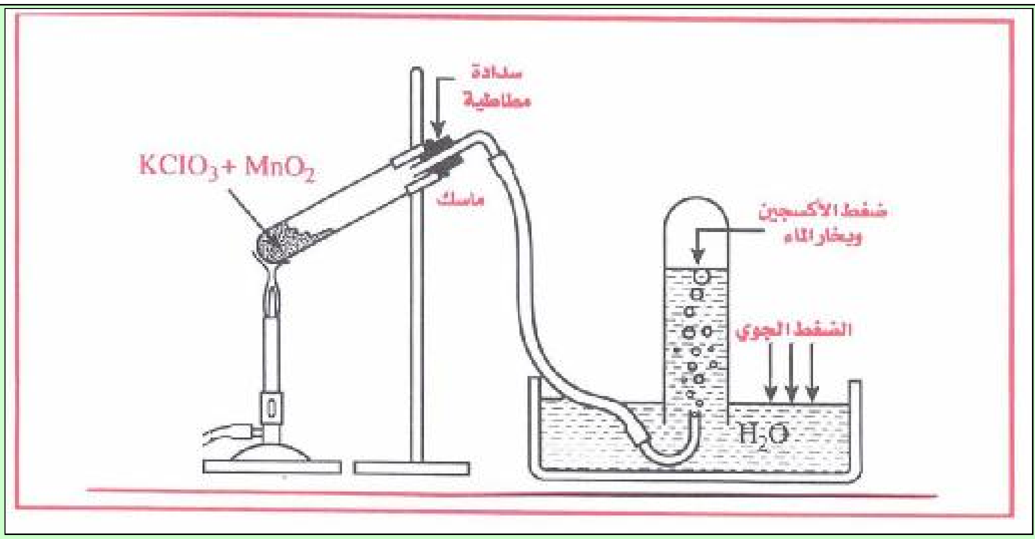
$$P_{gas} = P_t - P_{H_2O}$$

مثال توضيحي لتجميع الغازات فوق سطح الماء :

يحضر الأكسجين بتسخين كلورات البوتاسيوم $KClO_3$:

$$2KClO_3(s) \xrightarrow[MnO_2]{\Delta} 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

وعندما ينتج الأكسجين يجمع فوق الماء كما في الشكلين (٨٠، ٨١).



شكل ٨٠

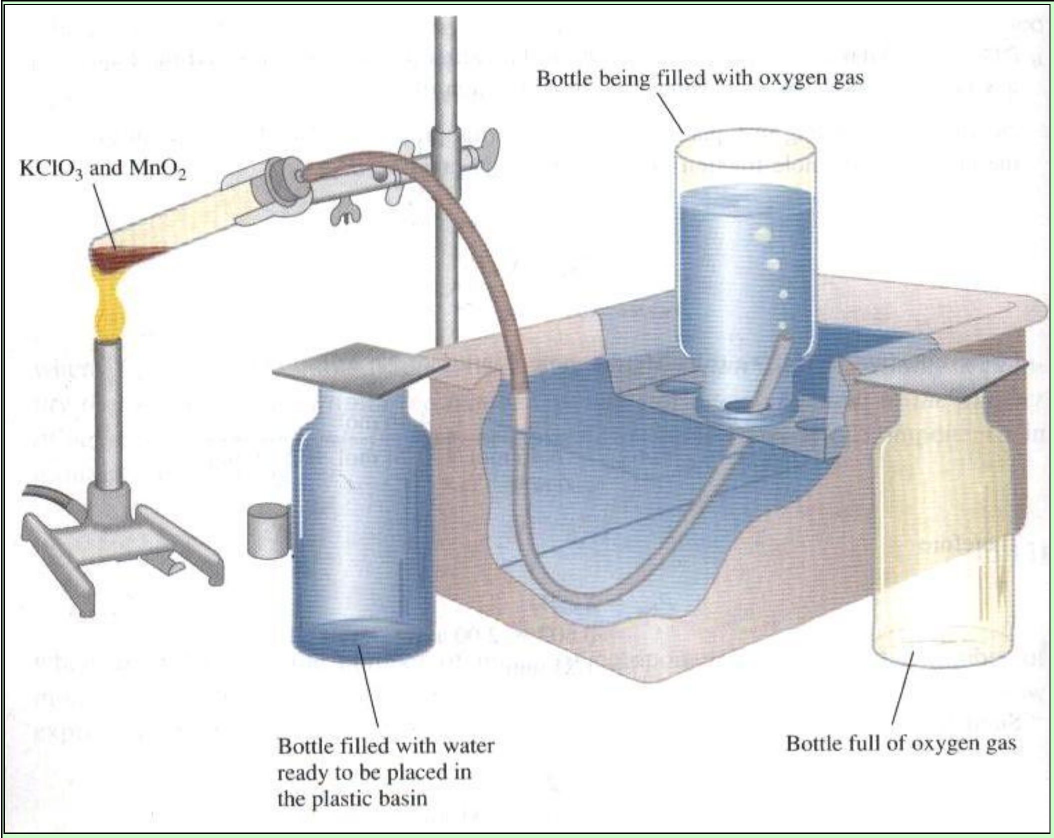


Fig. 81 : An apparatus for collecting gas over water. The oxygen generated by heating potassium chlorate ($KClO_3$) in the presence of a small amount of manganese dioxide (MnO_2), which speeds up the reaction., is bubbled through water and collected in a bottle as shown. Water originally present in the bottle is pushed into the trough by the oxygen gas.

ولكن غاز الأكسجين الذي جمع بهذه الطريقة لا يعتبر نقياً، وذلك لوجود بخار الماء في نفس الحيز.

ولهذا فإن الضغط الكلي P للغاز الموجود فوق الماء يساوي مجموع الضغط الناتج عن غاز الأكسجين P وعن غاز بخار الماء :

$$P_t = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = P_t - P_{H_2O}$$

الحجوم الجزئية Partial Volume

لو فرضنا أن الضغط في الإناء ثابت وأن درجة الحرارة ثابتة، ففي هذه الحالة فإن الحجم الكلي للخليط يساوي مجموع الحجوم الجزئية Partial Volume للغازات المكونة للخليط.

وفي حالة كون الغازات مثالية فيمكن تطبيق المعادلة العامة للغاز المثالي كل غاز في الإناء الذي ضغطه P فبالنسبة للغاز الذي كميته (n_1) مول فإن حجمه الجزئي (V_1) يساوي :

$$V_1 = \frac{n_1RT}{P}$$

وللغاز الثاني :

$$V_2 = \frac{n_2RT}{P}$$

وللغاز الثالث فإن:

$$V_3 = \frac{n_3RT}{P}$$

وللغاز (i) فإن :

$$V_i = \frac{n_iRT}{P}$$

وإن مجموع الحجوم الجزئية تساوي الحجم الكلي (V_t) :

$$V_t = V_1 + V_2 + V_3 + \ldots + V_i$$

وللخليط فإن :

$$(V_1 + V_2 + V_3 + \ldots + V_i) = \frac{(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots + n_i)RT}{P}$$

$$\because n_t = n_1 + n_2 + n_3 + \ldots + n_i$$

$$\Rightarrow V_t = \frac{n_t RT}{P}$$

وبقسمة المعادلة :

$$V_1 = \frac{n_1 RT}{P}$$

على المعادلة :

$$V_t = \frac{n_t\ R\ T}{P}$$

نحصل على :

$$\frac{V_1}{V_t} = \frac{\frac{n_1 RT}{P}}{\frac{n_t\ R\ T}{P}}$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_t} = \frac{n_1}{n_t} = X_1$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_t} = X_1$$

ومنه فإن:

$$V_1 = X_1 V_t$$
$$V_2 = X_2 V_t$$
$$V_3 = X_3 V_t$$

ويمكن القول :

$$\text{Volume Fraction} = \left(\frac{V_1}{V_t}\right)$$

هي الكسر الحجمي Volume Fraction أي أن الكسر المولي يساوي الحجم المولي، وإن مجموع الكسور المولية للخليط تساوي واحد دائماً.

$$\frac{n_1}{n_t} + \frac{n_2}{n_t} + \frac{n_3}{n_t} + \text{.........} + \frac{n_i}{n_t} = \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots + n_i}{n_t} = \frac{n_t}{n_t} = 1$$

مثال (١٠٠)

احسب الضغط المبذول لخليط من غازين 7.50 g نيتروجين(N_2)، و 6.00g هيليوم (He) في وعاء حجمه 2.50 L درجة حرارته (15 ºC).
(الكتل الذرية : (N = 14, He = 4)

الحل

أولاً/ نحسب عدد مولات كل غاز ثم نوجد عدد المولات الكلي كما يلي :

$$n_{N_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{7.5\ g}{28\ g/mol} = 0.27\ mol$$

$$n_{He} = \frac{m}{Mw} = \frac{6}{4} = 1.5\ mol$$

$$n_t = n_{N_2} + n_{He} = 0.27 + 1.5 = 1.77$$

وباستخدام القانون العام للغازات المثالية :

$$P_tV = n_tRT$$

$$P_t = \frac{n_tRT}{V}$$

$$P_t = \frac{1.77 \times 0.0821 \times (15 + 273)}{2.50}$$

$$P_t = 16.74\ atm$$

مثال (١٠١)

احسب الكسر المولي لغاز الهيدروجين بعد عملية التحليل الكهربي للماء عند درجة حرارة 23ºC إذا كان ضغط الماء هو 23.50 mmHg والضغط الكلي 754 mm Hg؟

الحل

أولاً / نحسب ضغط الهيدروجين بتطبيق قانون دالتون للضغوط الجزئية :

$$P_t = P_{H_2O} + P_{H_2}$$
$$P_{H_2} = P_t - P_{H_2O}$$
$$P_{H_2} = 754 - 23.50$$
$$P_{H_2} = 730.5 \text{ mmHg}$$

ولحساب الكسر المولي للهيدروجين :

$$P_{H_2} = X_{H_2} P_t$$
$$X_{H_2} = \left(\frac{P_{H_2}}{P_t}\right) = \left(\frac{730.5}{754}\right) = 0.97$$

مثال (١٠٢)

خليط من غازين (A) وكتلته 0.495 g (وزنه الجزيئي 66.0) ، (B) وكتلته 0.182 g (ووزنه الجزيئي 45.5)، وكان الضغط الكلي للخليط (76.2 cmHg) احسب الضغط الجزئي لكل غاز.

الحل

$$n_A = \frac{m_A}{Mw_A} = \frac{0.495 \text{ g}}{66 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0075\text{mol}$$
$$n_B = \frac{m_B}{Mw_B} = \frac{0.182}{45.5} = 0.004 \text{ mol}$$
$$nt = n_A + n_B = 0.0075 + 0.004 = 0.0115 \text{ mol}$$
$$X_A = \frac{n_A}{n_t} = \frac{0.0075}{0.0115} = 0.6522$$
$$X_B = \frac{n_B}{nt} = \frac{0.004}{0.0115} = 0.34783$$
$$P_A = X_A Pt = 0.6522 \times 76.2 \text{ cmHg} = 49.7 \text{ cmHg}$$
$$P_B = X_B Pt = 0.34783 \times 76.2 \text{ cmHg} = 26.5 \text{ cmHg}$$

مثال (١٠٣)

خلط جرام من الماء مع جرام من الهكسان (C_6H_{14}) في وعاء مقفل سعته 6 لتر، وسخن الخليط حتى درجة حرارة 250 ºC، فتحولت المادتان الى الحالة الغازية . احسب ضغط الخليط.

الحل

$$n_{H_2O} = \frac{m}{Mw} = \frac{1}{18} = 0.0556 \text{ mol}$$

$$n_{Hexane} = \frac{m}{Mw} = \frac{1}{86} = 0.0116 \text{ mol}$$

$$n_t = n_{H_2O} + n_{Hexane} = 0.0556 + 0.0116 = 0.0672 \text{ mol}$$

$$P_tV = n_tRT$$

$$P_t = \frac{n_tRT}{V}$$

$$P_t = \frac{0.0672 \text{ mol} \times 0.082 \text{ L atmK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 523 \text{ K}}{6 \text{ L}}$$

$$P_t = 0.492 \text{ atm}$$

$$P_t = 374 \text{ mmHg}$$

مثال (١٠٤)

(10 L) من غاز الأكسجين في اسطوانة تحت ضغط (100 atm) أردنا ملء اسطوانات صغيرة حجم كل منها (0.4 L) وتحت ضغط (20 atm).

أ) احسب نسبة الأكسجين المستعملة لهذه العملية من الأسطوانة ذات سعة (10 L)

ب) كم اسطوانة صغيرة تكفي لهذه العملية.

الحل

على فرض أن درجة الحرارة ثابتة وأن الغاز يسلك سلوكاً مثالياً.

بما أن درجة الحرارة ثابتة، فإنه وحسب قانون بويل :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$
$$100 \times 10 = 20 \times V_2$$
$$V_2 = 50\ L$$
$$\Rightarrow V_{O_2} = 50 - 10 = 40\ L$$

(حجم الأكسجين المتحول الى الأسطوانات الصغيرة = 40 L)

لذلك فإن نسبة الأكسجين المستعمل لهذه العملية هو :

$$\frac{40}{50} \times 100 = 80\ \%$$

ب) عدد الأسطوانات المستعملة لهذه العملية هي :

$$\frac{40}{0.4} = 100\ \text{cylinder}$$

مثال (١٠٥)

أعلى درجة حرارية تصل إليها اسطوانة غاز في فصل الصيف (42 ºC) وأقل درجة حرارية في الشتاء (- 38 ºC)

كم كيلو غرام زيادة من غاز الهيدروجين تستطيع هذه الأسطوانة ذات سعة ألـ ($2000\ m^3$) أن تستوعبه في أقل درجة حرارية من أعلى درجة حرارية إذا كان الضغط داخل الأسطوانة هو (780 mmHg)، افرض سلوك الغاز مثالياً.

الحل

عدد مولات غاز الهيدروجين في فصل الصيف :

$$PV = n\,R\,T$$
$$\frac{780}{760} \times 2000 \times 10^3 = n_1 \times 0.0821 \times (42 + 273)$$
$$n_1 = 0.795 \times 10^5\ \text{moles}$$

عدد مولات غاز الهيدروجين في فصل الشتاء :

$$PV = n\,R\,T$$

$$\frac{780}{760} \times 2000 \times 10^3 = n_2 \times 0.0821 \times (-38 + 273)$$

$$n_1 = 1.065 \times 10^5 \text{ moles}$$

الزيادة في عدد مولات الهيدروجين في الصيف عنه في الشتاء :

$$n_2 - n_1 = 1.095 \times 10^5 - 0.795 \times 10^5 = 0.270 \times 10^5 \text{ moles}$$

ولحساب الزيادة في وزن الهيدروجين (حيث الوزن الجزيئي لغاز الهيدروجين : (2 g/mol).

$$m_{Kg} = \frac{Mw\,.\,n}{1000} = \frac{2 \times 0.270 \times 10^5}{1000} = 54 \text{ Kg}$$

مثال (١٠٦)

خليط متكون من (0.15 g) من الهيدروجين ، و (0.700 g) من النيتروجين ، و (0.340 g) من الأمونيا تحت ضغط كلي مقداره (1 atm) ودرجة حرارة (27 ºC)

أ) احسب الكسر المولي لكل غاز

ب) احسب الضغط الجزئي لكل غاز ج) الحجم الكلي.

الحل

أ) حساب عدد المولات لكل غاز :

$$n_{H_2} = \frac{0.15}{2} = 0.075 \text{mole}$$

$$n_{N_2} = \frac{0.700}{28} = 0.025 \text{mole}$$

$$n_{NH_3} = \frac{0.340}{17} = 0.02 \text{mole}$$

$$\Rightarrow n_T = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3}$$

$$n_T = 0.075 + 0.025 + 0.02 = 0.12 \text{ moles}$$

ويكون الكسر المولي لكل غاز :

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_T} = \frac{0.075}{0.12} = 0.625$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_T} = \frac{0.025}{0.12} = 0.208$$

$$X_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n_T} = \frac{0.02}{0.12} = 0.167$$

ب) حساب الضغط الجزئي للغازات :

$$P_{H_2} = P_{H_2} = X_{H_2} P_T = 0.625 \times 1 = 0.625 atm$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} P_T = 0.208 \times 1 = 0.208\ atm$$

$$P_{NH_3} = X_{NH_3} P_T = 0.167 \times 1 = 0.167\ atm$$

ج) الحجم الكلي :

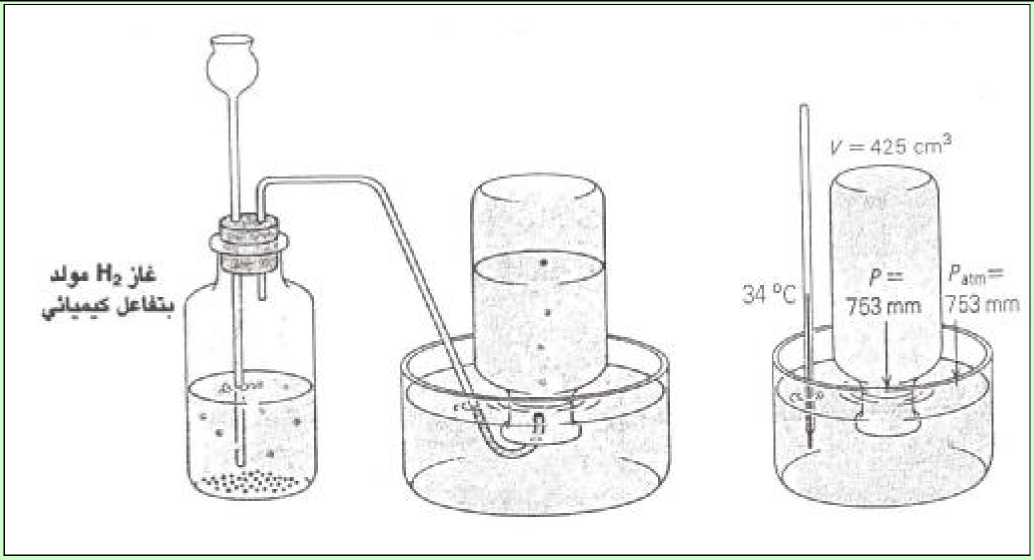
$$PV = n\,R\,T$$

$$1 \times V = 0.12 \times 0.082 \times (27 + 273)$$

$$V = 2.952\ L$$

مثال (١٠٧)

جمعت كمية من غاز الهيدروجين في زجاجة مقلوبة (شكل ٨٢) فوق سطح الماء. وعندما تساوى سطح الماء داخل الزجاجة وخارجها كان الضغط داخل الزجاجة مساوياً للضغط الجوي وقيمته 753 mmHg. وإذا كانت درجة حرارة الماء والغاز داخل الزجاجة 34 ºC، وكان الحيز الذي يوجد به الغاز داخل الزجاجة $425\ cm^3$، فما هو حجم غاز الهيدروجين الجاف عند ضغط 760 mmHg ودرجة حرارة 0 ºC؟ علماً بأن ضغط بخار الماء عند 34 ºC يساوي 40 mmHg



شكل ٨٢

الحل

يكون الهيدروجين فوق سطح الماء مختلطاً ببخار الماء وبذلك يكون الضغط داخل الزجاجة 753 mmHg مكوناً من الضغط الجزئي للهيدروجين وضغط بخار الماء.

ويمكن إيجاد ضغط الهيدروجين الجاف اعتماداً على قانون دالتون :

$$P_t = P_{H_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = 753 - 40 = 713\ mmHg$$

ويستخدم الآن ضغط الهيدروجين الجاف لإيجاد حجمه عند 0 °C وتحت ضغط 760 mmHg وذلك بتطبيق المعادلة العامة للغازات (مع ثبات عدد المولات n = K) :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

وبالإستعانة بالجدول التالي :

الحالة	n	V	T	P
الحالة الإبتدائية	K	$425\ cm^3$	307 K	713 mmHg
الحالة النهائية	K	V_2	273 K	760 mmHg

وبالتعويض بهذه القيم :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$V_2 = V_1 \times \left(\frac{P_1}{P_2}\right) \times \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = 453\ cm^3 \times \left(\frac{713\ mmHg}{760\ mmHg}\right) \times \left(\frac{273\ K}{307\ K}\right) = 355\ cm^3$$

مثال (١٠٨)

(0.250 L) من غاز أول أكسيد الكربون (CO) جمعت في جرة مقلوبة فوق الماء عند درجة (10 ºC) علماً بأن الضغط الجوي (765 mmHg). احسب عدد مولات غاز أول أكسيد الكربون المتجمع، علماً بأن ضغط بخار الماء عند هذه الدرجة الحرارية هو (9.2 mmHg)

الحل

الضغط في الإناء هو مجموع الضغط الجزئي لـ CO والماء :

$$P_T = P_{CO} + P_{H_2O}$$

$$P_{CO} = P_T - P_{H_2O}$$

$$P_{CO} = 765mmHg - 9.2\ mmHg = 755.8mmHg$$

ومن القانون العام للغازات المثالية فإن :

$$P_{CO_2}\ V = n_{CO_2}\ R\ T$$

$$n_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}\ V}{R\ T}$$

$$n_{CO_2} = \frac{\left(\frac{755.8}{760}\right) \times 0.250}{0.0821 \times (10 + 273)} = 0.0107 \text{ mole}$$

مثال (١٠٩)

إناء حجمه ($500\ cm^3$) يحتوي على الغاز (A) الذي يسلط ضغطاً مقداره (76 mmHg) عند صفر درجة مئوية وإناء آخر حجمه ($800\ cm^3$) من غاز (B) الذي يسلط ضغطاً مقداره (152 mmHg) ربط الإناءان فما هو الضغط الكلي للنظام عند صفر درجة مئوية.

الحل

نحسب عدد المولات الكلي n_t ، ثم نحسب الحجم الجديد الكلي (V_t)، ثم نطبق بقيمتهما في العلاقة : $P_t\,V_t = n_t\,R\,T$

أولاً / حساب عدد مولات الغاز A

$$P_A V_A = n_A RT$$

$$n_A = \frac{P_A V_A}{RT}$$

$$n_A = \frac{\left(\frac{75}{760}\right) \times 0.500}{0.0821 \times (0 + 273)} = 0.00223 \text{ mol}$$

ثانياً/ حساب عدد مولات الغاز B :

$$P_B V_B = n_B RT$$

$$n_B = \frac{P_B V_B}{RT}$$

$$n_B = \frac{\left(\frac{152}{760}\right) \times 0.800}{0.0821 \times (0 + 273)} = 0.00714 \text{ mol}$$

ثالثاً/ حساب عدد المولات الكلي:

$$n_t = n_A + n_B = 0.00223 + 0.00714 = 0.00937 \text{ mol}$$

وعند وصل الإنائين مع بعضهما سيصبح لدينا حجماً جديداً هو $(V_t = V_A + V_B)$

وعدد مولات جديد هو $(n_t = n_A + n_B)$، وضغط جديداً مجهولاً (P_t) :

$$P_t V_t = n_t RT$$

$$P_t = \frac{n_t RT}{V_t}$$

$$P_t = \frac{0.00937 \times 0.0821 \times 273}{(0.500 + 0.800)}$$

$$P_t = 0.1615 \text{ atm}$$

طريقة أخرى للحل :

وفيها نوجد ضغط كل غاز على حدة ثم نجمعهما :

أولاً/ حساب الضغط الجزئي للغاز A

$$(P_1)_A (V_1)_A = (P_2)_A (V_2)_T$$

$$76 \times 500 = (P_2)_A (1300)$$

$$(P_2)_A = \frac{76 \times 500}{1300} = 29.2 \text{ mmHg}$$

ثانياً/ حساب الضغط الجزئي للغاز B

$$(P_1)_B\ (V_1)_B = (P_2)_B\,(V_2)_T$$
$$152 \times 800 = (P_2)_B\,.(1300)$$
$$(P_2)_B = \frac{152 \times 800}{1300} = 93.5\ \text{mmHg}$$

ثالثاً/ حساب الضغط الكلي للغازين :

$$P_t = P_A + P_B = 29.2 + 93.5 = 122.7\ \text{mmHg}$$

ولتحويلها لوحدة (atm) :

$$P_t = \frac{122.7}{760} = 0.1615\ \text{atm}$$

مثال (١١٠)

إذا كان ضغط الغاز المبلل بالماء 750 mmHg وكان ضغط بخار الماء 35 mmHg كم يكون ضغط الغاز جافاً؟

الحل

$$P_T = P_{H_2O} + P_{gas}$$
$$\Rightarrow 750 = 35 + P_{gas}$$
$$P_{gas} = 750 - 35 = 715\ \text{mmHg}$$

مثال (١١١)

مخلوط يتكون من (32 g) من الأكسجين (O_2)، و (112 g) من النيتروجين (N_2) وضغطه الكلي (1 atm) احسب الضغط الجزئي للأكسجين.

الحل

نحسب أولاً عدد المولات لكل غاز، ثم نوجد الكسر المولي ومنه نوجد الضغط الجزئي لكل غاز كما يلي :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{32}{32} = 1 mol$$

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{Mw_{N_2}} = \frac{112}{28} = 4 mol$$

$$n_T = n_{O_2} + n_{N_2} = 1 + 4 = 5 \text{ mol}$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_T} = \frac{1}{5} = 0.2$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_T} = \frac{4}{5} = 0.8$$

$$P_{O_2} = X_{O_2} P_T = 0.2 \times 1 = 0.2 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = X_{O_2} P_T = 0.8 \times 1 = 0.8 \text{ atm}$$

مثال (١١٢)

إذا وضعت غازات نيتروجين (N_2) وأكسجين (O_2) وثاني أكسيد الكربون (CO_2) في نفس الوعاء فإن الضغط الكلي للمزيج هو:

$$P_t = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{CO_2}$$

فإذا كان الضغط الجزئي للنيتروجين 25 KPa، وللأكسجين 35 KPa ولثاني أكسيد الكربون 45 KPa، فيكون الضغط الكلي للمزيج :

$$P_t = 25 \text{ kPa} + 35 \text{ kPa} + 45 \text{ kPa} = 105 \text{ kPa}$$

يمكن الإستفادة من قانون دالتون في تحديد الضغط الناتج عن مزج غازين كانا أصلاً في أوعية منفصلة.

مثال (١١٣)

إذا تم مزج ($200\ cm^3$) من N_2 عند (25 ºC) ، وضغط يعادل (35 KPa) مع ($350\ cm^3$) من O_2 عند درجة حرارة (25 ºC) وضغط يعادل (45 KPa) بحيث أن الحجم الناتج يساوي $300\ cm^3$ فماذا يكون الضغط النهائي للمزيج عند درجة 25 ºC؟

الحل

من قانون دالتون يمكن معاملة كل غاز في المزيج كما لو كان هو الغاز الوحيد الموجود، لذا نستطيع أن نحسب بشكل مستقل الضغوط الجديدة لكل من O_2, N_2 عند وضعهما في الوعاء سعته $(300\ cm^3)$ وبسبب أن درجة الحرارة ثابتة، فإن القانون المتبع هو قانون بويل :

	For N_2		For O_2	
P	**35 kPa**	**P_2**	**45 kPa**	**P_2**
V	**200 cm^3**	**300 cm^3**	**350 cm^3**	**300 cm^3**

حساب P_2 للنيتروجين وفقاً لقانون بويل :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$
$$\Rightarrow P_2 = P_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$
$$\Rightarrow P_2 = 35\left(\frac{200}{300}\right)$$
$$\Rightarrow P_2 = 23.3\ kPa$$

ونلاحظ أن الحجم قد زاد من $(200\ cm^3)$ الى $(300\ cm^3)$ وبالتالي فإن الضغط (P_1) سيقل الى (P_2) ومن هنا لكي تكون

$$P_1 > P_2$$

فإن P_1 تضرب في نسبة حجم أقل من الواحد وهي :

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = \left(\frac{200}{300}\right) = 0.667$$

وبالتالي فإن :

$$P_2 = P_1\ (0.67)$$
$$\Rightarrow P_2 = 35(0.67)$$
$$\Rightarrow P_2 = 23.3 = P_{N_2}$$

ثانياً / حساب ضغط O_2 وفقاً لقانون بويل :

$$P_1V_2 = P_2V_2$$

يلاحظ أن حجم O_2 انخفض من $350\ cm^3$ الى $300\ cm^3$ لذلك فإن الضغط P_1 سيرتفع ، ولكي يرتفع لا بد من ضربة بنسبة حجم أكبر من الواحد :

$$\Rightarrow P_2 = P_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = 45\ kPa\left(\frac{350}{300}\right)$$

$$P_2 = 52.5\ kPa = P_{O_2}$$

ولحساب الضغط الكلي للمزيج نجمع الضغوط الجزئية :

$$P_T = P_{N_2} + P_{O_2} = 23.3 + 52.5$$

$$P_T = 75.8\ kPa$$

مثال (١١٤)

لديك قنينة حجمها (10.0 L) تحوي (0.200 mol) من الميثان (0.300 mol) من الهيدروجين ، (0.400 mol) من النيتروجين عند (25 ºC).

أ) ما الضغط الجوي داخل القنينة؟

ب) ما الضغط الجزئي لكل مكون من خليط الغازات؟

الحل

أ) نحسب أولاً عدد المولات الكلي n_t :

$$n_t = 0.200\ mol\ CH_4 + 0.300\ mol\ H_2 + 0.400\ mol\ N_2 = 0.900\ mol\ of\ gas$$

$$V = 10.0\ L,\ T = 25 + 273 = 298\ K$$

$$PV = nRT$$

$$P_{total} = \frac{n_tRT}{V}$$

$$P_t = \frac{(0.900\ mol) \times (0.0821\ L\ atm/Kmol) \times (298\ K)}{10.0\ L}$$

$$P_t = 2.20\ atm$$

ب) الضغط الجزئي لكل غاز في الخليط يمكن أن يحسب بإحلال عدد مولات كل غاز في المعادلة $PV = nRT$ كل على حدة، و هذا يعني أن :

$$P_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}RT}{V} = \frac{(0.200\ mol) \times (0.0821\ L\ atm/K\ mol) \times (298\ K)}{10.0\ L} = 0.489\ atm$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}RT}{V} = \frac{(0.300\ mol) \times (0.0821\ L\ atm/K\ mol) \times (298\ K)}{10.0\ L} = 0.734\ atm$$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2}RT}{V} = \frac{(0.400\ mol) \times (0.0821\ L\ atm/K\ mol) \times (298\ K)}{10.0\ L} = 0.979\ atm$$

و الضغط الكلي P_t يعطى بالعلاقة

$$P_{total} = P_{CH_4} + P_{H_2} + P_{N_2}$$

$$P_{total} = 0.489\ atm + 0.734\ atm + 0.97\ atm = 2.20\ atm$$

مثال (١١٥)

قام طالب بتوليد غاز الأكسجين في المختبر، وتجميعه بطريقة إزاحة الماء عند درجة حرارة (25 °C) الى أن أصبح مستوى الماء داخل الدورق وخارجه متساوياً، فإذا كان حجم الغاز $245\ cm^3$ و الضغط الجوي 98.5 KPa

أ) ما هو الضغط الجزئي لغاز O_2 في مزيج الغاز الرطب عند 25 °C ، إذا علمت أن ضغط بخار الماء عند 25 °C هو 3.17 KPa

ب)ما هو حجم الأكسجين الجاف عند (STP)

الحل

من العلاقة :

$$P_t = P_{gas} + P_{H_2O}$$

و الغاز هو الأكسجين :

$$P_t = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

$$\Rightarrow P_{O_2} = P_t + P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = 98.5 - 3.17 = 95.33\ kPa$$

وهذا هو الضغط الممارس من قبل الأكسجين لوحده.

ب) لحساب $V(O_2)$ عند STP $(P = 101.325\ kPa, T = 273\ K)$

	الحالة الإبتدائية (i)	الحالة النهائية (f)
V	$245\ cm^3$	V_2
P	95.33 KPa	101.325 kPa
T	298 K	273 K

$$V_{O_2} = V_1 \times (\text{pressure ratio}) .(\text{temperature ratio})$$

$$V_{O_2} = 245 \times \left(\frac{95.33}{101.325}\right) \times \left(\frac{273}{298}\right) = 211.17 cm^3$$

مثال (١١٦)

وضع شريط من المغنسيوم في كمية من الماء وأضيف إليها كمية من حمض (HCl) وتصاعد الهيدروجين نتيجة للتفاعل التالي :

$$Mg(S) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow H_2(g)\uparrow + Mg^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq)$$

ثم جمع الهيدروجين من على سطح الماء في إناء حجمه (10 L) فإذا كانت كمية المغنسيوم المستخدمة تؤدي الى تصاعد (0.5 g) من الهيدروجين وكان الضغط المقاس في الإناء يساوي (488.61 torr) عند درجة حرارة التجربة.

أ) احسب عدد مولات الهيدروجين (علماً بأن الكتلة الذرية Aw = 1).

ب) احسب الضغط الجزئي للهيدروجين إذا علمت أن ضغط بخار الماء يبلغ عند هذه الدرجة من الحرارة (22.76 torr).

ج) حساب الكسر المولي للماء وللهيدروجين. د) حساب عدد المولات الكلي (n_t).

هـ) احسب كمية بخار الماء التي صاحبت عملية التجميع. و) احسب درجة حرارة التجربة.

الحل

أ) حساب عدد مولات غاز الهيدروجين :

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{Mw_{H_2}} = \frac{0.5\ g}{2\ g/mol} = 0.25\ mol$$

ب) حساب الضغط الجزئي للهيدروجين يحسب من قانون دالتون كما يلي :

$$P_T = P_{H_2O} + P_{H_2}$$

$$P_{H_2} = P_T - P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = 488.61\ torr - 23.76\ torr$$

$$P_{H_2} = 464.91\ torr$$

ج) حساب الكسر المولي للهيدروجين (X_{H_2}) والماء (XH$_2$O) :

$$X_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_T}$$

$$X_{H_2} = \frac{464.85}{488.61}$$

$$\Rightarrow X_{H_2} = 0.95$$

$$X_{H_2O} = 1 - X_{H_2}$$

$$X_{H_2O} = 1 - 0.95$$

$$\Rightarrow X_{H_2O} = 0.05$$

د) حساب عدد المولات الكلي n_t :

عدد المولات الكلي يقتضي معرفة عدد مولات الهيدروجين(nH_2)، وعدد مولات بخار الماء (nH_2O)

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_t}$$

$$n_t = \frac{n_{H_2}}{X_{H_2}}$$

$$n_t = \frac{0.25}{0.95}$$

$$\Rightarrow n_t = 0.263\ mol$$

هـ) حساب كمية بخار الماء $n(H_2O)$

من عدد المولات الكلي الذي حسب في الفقرة السابقة فإنه يمكن حساب عدد مولات بخار الماء كما يلي:

$$n_t = n_{H_2} + n_{H_2O}$$
$$n_{H_2O} = n_t - n_{H_2}$$
$$n_{H_2O} = 0.263 - 0.25$$
$$n_{H_2O} = 0.013 \text{ mol}$$

و) حساب درجة حرارة التجربة T :

هناك ثلاث قوانين يمكن أن تستخدم لحساب درجة الحرارة وكلها تختلف فقط في تطبيق نوع المولات كما يلي :

$$P_{H_2}V = n_{H_2}RT$$
$$\Rightarrow T = \frac{P_{H_2}V}{n_{H_2}R}$$
$$T = \frac{\left(\frac{464.91 \text{ torr}}{760 \text{ torr/atm}}\right)\times(10 \text{ L})}{(0.25\text{mol})\times(0.082 \text{ Latm/K.mol})} = 298 \text{ K} = 25\ ^{o}\text{C}$$

or

$$P_TV = n_TRT$$
$$\Rightarrow T = \frac{P_TV}{n_TR}$$
$$T = \frac{\left(\frac{488.61 \text{ torr}}{760 \text{ torr/atm}}\right)\times(10 \text{ L})}{(0.263 \text{ mol})\times(0.082 \text{ Latm/K.mol})} = 298\text{K} = 25\ ^{o}\text{C}$$

مثال (١١٧)

مخلوط من غازات يحتوي على (0.5 atm) من (O_2) مع (0.2 atm) من (N_2) مع (0.15 atm) من NO_2 فما ضغط المزيج؟

الحل

$$P_t = P_{O_2} + P_{N_2} + P_{NO_2}$$
$$P_t = 0.5 + 0.2 + 0.15 = 0.85 \text{ atm}$$

مثال (١١٨)

تم جمع (60 ml) من غاز الأكسجين فوق الماء وكان ضغطه المقاس هو 755 torr عند درجة الحرارة 25 °C، فإذا كان ضغط بخار الماء عند نفس درجة الحرارة هو 24 torr فاحسب عدد المولات المتجمعة من الأكسجين.

الحل

أولاً/ نوجد ضغط الأكسجين كما يلي :

$$P_t = P_{O_2} + P_{H_2O}$$
$$P_{O_2} = P_t - P_{H_2O}$$
$$P_{O_2} = 755 \text{ torr} - 24 \text{ torr} = 731 \text{ torr}$$

ولكي نوجد عدد مولات الأكسجين نطبق قانون الغاز المثالي :

$$P_{O_2} = \frac{732 \text{ torr}}{760 \text{ torr/atm}} = 0.963 \text{ atm}$$
$$V = \frac{60 \text{ ml}}{1000 \text{ ml/L}} = 0.06 \text{ L}$$
$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$P_{O_2} V = n_{O_2} RT$$

$$n_{O_2} = \frac{P_{O_2} V}{R\,T}$$

$$n = \frac{(0.963 \text{ atm}) \times (0.060 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1}.\text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K})}$$

$$n = 2.36 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

مثال (١١٩)

خزان مملوء بالهيدروجين H_2 فوق الماء حجمه 20 L ويبلغ ضغطه 74.7 cmHg في درجة حرارة 27 ºC، احسب وزن وعدد جزيئات الهيدروجين إذا علمت أن ضغط بخار الماء عند نفس الدرجة يساوي 2.7 cm.Hg ؟

الحل

أولاً نوجد ضغط الهيدروجين :

$$P_t = P_{H_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = 74.7 \text{ cm.Hg} - 2.7 \text{ cmHg} = 72 \text{ cm. Hg}$$

نحسب عدد مولات الهيدروجين من العلاقة :

$$P_{H_2} = \frac{72 \text{ cm Hg}}{76 \text{ cmHg/atm}} = 0.95 \text{ atm}$$

$$V = 20 \text{ L}$$

$$T = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$P_{H_2} V = n_{H_2} RT$$

$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2} V}{R\,T}$$

$$n = \frac{(0.95 \text{ atm}) \times (20 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1}.\text{ K}^{-1}) \times (300 \text{ K})}$$

$$n = 0.77 \text{ mol}$$

ولحساب وزن الهيدروجين :

$$m = n \,.\, Mw$$
$$m = 0.77\ mol \times (2\times\ 1)\ g/mol$$
$$m = 1.54\ g$$

ولحساب عدد جزيئات الهيدروجين :

$$N_{H_2} = n \,.\, N_A$$
$$N_{H_2} = 0.77 \times 6.02 \times 10^{23} = 4.6354 \times 10^{23}\ \text{molecules}$$

مثال (١٢٠)

عند جمع غاز النيتروجين فوق زجاجة مقلوبة فوق سطح البنزين عند درجة حرارة 26 ºC كان الضغط داخل الزجاجة 80 cmHg والحجم 225 ml، احسب الضغط الجزئي للنيتروجين. علماً بأن ضغط بخار البنزين عند 26 ºC يساوي 10 cm Hg ، ثم احسب وزن غاز النيتروجين.

الحل

حساب الضغط الجزئي للنيتروجين :

$$P_t = P_{N_2} + P_{Benzene}$$
$$P_{N_2} = P_t - P_{Benzene}$$
$$P_{N_2} = 80\ cm.Hg - 10\ cmHg = 70\ cm.\ Hg$$

ثم نحسب عدد مولات النيتروجين :

$$P_{N_2} = \frac{70\ \text{cm Hg}}{76\ \text{cm Hg}} = 0.921\ \text{atm}$$

$$V = \frac{225\ \text{ml}}{1000\ \text{ml/L}} = 0.225\ \text{L}$$

$$T = 26 + 273 = 299\ \text{K}$$

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(0.921\ \text{atm}) \times (0.225\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L. atm. mol}^{-1}.\ \text{K}^{-1}) \times (299\ \text{K})} = 8.44 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

ولحساب وزن غاز النيتروجين :

$$m = n \times Mw$$

$$m = 8.44 \text{ x } 10^{-3}\ \text{mol} \times (2 \times 14) = 0.23632\ \text{g}$$

مثال (١٢١)

تم تجميع غاز الهيدروجين H_2 فوق الماء في وعاء سعته 750 ml وذلك عند الدرجة (25 ºC) وضغط (755 torr) . احسب كتلة الهيدروجين الجاف الذي تم تجميعه علماً بأن الضغط البخاري للماء عند نفس الدرجة يساوي 24 torr

الحل

الجواب : 0.06 g

مثال (١٢٢)

قام أحد الكيميائيين بجمع 500 ml من النيتروجين(N_2) فوق سطح الماء عند (25 ºC) و 75.5 cm Hg احسب عدد جزيئات النيتروجين، علماً بأن ضغط بخار الماء عند (25 ºC) تساوي 2.4 cm Hg

الحل

نحسب أولاً ضغط الهيدروجين :

$$P_t = P_{H_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = 75.5 - 2.4 = 73.1 \text{ cmHg}$$

$$p_{H_2} = \frac{73.1 \text{ cmHg}}{76 \text{ cm . Hg/atm}} = 0.962 \text{ atm}$$

نحسب عدد مولات غاز الهيدروجين :

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(0.962 \text{ atm}) \times (0.500 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (298\text{K})}$$

$$n = 0.02 \text{ mol}$$

نحسب عدد جزيئات غاز الهيدروجين من العلاقة التالية :

$$N_{H_2} = n \times N_A$$

$$N_{H_2} = 0.02 \times 6.023 \times 10^{23} = 1.204 \times 10^{22} \text{ molecule}$$

مثال (١٢٣)

تم جمع (24.8 g) من غاز الأكسجين فوق سطح الماء عند (30 °C) وضغط قدره (736 mmHg)، ما حجم الأكسجين الذي تم جمعه، علماً بأن ضغط بخار الماء عند (25 °C) تساوي (3.1 cmHg) (الكتلة الذرية للأكسجين = 16)

الحل

أولاً نوجد ضغط الأكسجين من الضغط الكلي :

$$1\ \text{cmHg} \longrightarrow 10\ \text{mmHg}$$

$$P \longrightarrow 736\ \text{mmHg}$$

$$P = \frac{1\text{cmHg} \times 736\ \text{mmHg}}{10\ \text{mmHg}}$$

$$P = 73.6\ \text{cmHg}$$

$$P_t = P_{H_2O} + P_{O_2}$$

$$P_{O_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = 73.6\ \text{cmHg} - 3.1\ \text{cmHg} = 70.5\ \text{cmHg}$$

$$P_{O_2} = \frac{70.5\ \text{cmHg}}{76\ \text{cmHg/atm}} = 0.93\ \text{atm}$$

نوجد عدد مولات الأكسجين :

$$n = \frac{m}{Mw}$$

$$n = \frac{24.8\ \text{g}}{(2 \times 16)\ \text{g/mol}}$$

$$n = \frac{24.8\ \text{g}}{32\ \text{g/mol}} = 0.775\text{mol}$$

ومنه نحسب حجم الأكسجين بقانون الغازات العام :

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$V = \frac{(0.775\ \text{mol}) \times (0.0821\ \text{L. atm. mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (298\ \text{K})}{(0.928\ \text{atm})}$$

$$V = 20.43\text{L}$$

مثال (١٢٤)

تم في أحد التجارب تجميع (0.1 mol) من غاز مثالي عند درجة حرارة معينة فوق الماء في إناء حجمه (2.5 L) حتى بلغ الضغط (745 torr) فإذا علمت أن الضغط بخار الماء عند نفس درجة الحرارة (23.8 torr) فأوجد درجة الحرارة.

الحل

ضغط الغاز المثالي :

$$P_t = P_g + P_{H_2O}$$
$$P_{(g)} = P_t - P_{H_2O}$$
$$P_{(g)} = 745 \text{ torr} - 23.8 \text{ torr} = 721.2 \text{ torr}$$
$$P_{(g)} = \frac{721.2 \text{ torr}}{760 \text{ torr/atm}} = 0.95 \text{ atm}$$

ولحساب درجة الحرارة :

$$PV = nRT$$
$$T = \frac{PV}{nR}$$
$$T = \frac{(0.95 \text{ atm}) \times (2.5 \text{ L})}{(0.1 \text{ mol}) \times (0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1}\text{K}^{-1})}$$
$$T = 289.28 \text{ K}$$

مثال (١٢٥)

تم إنتاج غاز الأكسجين من تسخين عينة من أكسيد الفضة كتلتها (8 g) وفقاً للمعادلة التالية :

$$2Ag_2O(s) \xrightarrow{\Delta} 4Ag(S) + O_2(g)$$

فإذا جمع هذا الغاز فوق الماء وكانت درجة الحرارة (35 °C)، وكان الضغط الكلي يساوي (1 atm) فاحسب حجم الأكسجين المتجمع إذا علمت أن الضغط البخاري للماء عند تلك الدرجة (0.0555 atm) (الكتل الذرية : (O = 16, Ag = 107.9)

الحل

نحسب أولاً ضغط غاز الأكسجين :

$$P_t = P_{H_2O} + P_{O_2}$$
$$P_{O_2} = P_t - P_{H_2O}$$
$$P_{O_2} = 1\ atm - 0.0555\ atm = 0.9445\ atm$$

نحسب عدد مولات Ag_2O المتفاعلة :

$$n_{Ag_2O} = \frac{m}{Mw}$$
$$n_{Ag_2O} = \frac{8}{(2 \times 107.9 + 16)} = \frac{8\ g}{231.8\ g/mol}$$
$$n_{Ag_2O} = 0.0345\ mol$$

ثم نحسب عد مولات الأكسجين الناتجة عن هذه الكمية من أكسيد الفضة وفقاً للمعادلة :

$$2Ag_2O(s) \xrightarrow{\Delta} 4Ag(s) + O_2(g)$$
$$2\ mol\ Ag_2O \longrightarrow 1mol\ O_2$$
$$0.0345\ mol\ Ag_2O \longrightarrow n_{O_2}$$
$$n_{O_2} = \frac{(1mol\ O_2) \times (0.0345\ mol\ Ag_2O)}{(2\ mol\ Ag_2O)} = 0.01725\ mol$$

ولحساب حجم الأكسجين المتجمع :

$$PV = nRT$$
$$V = \frac{nRT}{P}$$
$$V = \frac{(0.01725\ mol) \times (0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-1}K^{-1}) \times (35 + 273)K}{(0.9445\ atm)}$$
$$V = 0.4618\ L$$

مثال (١٢٦)

أسطوانة حجمها ($800\ cm^3$) تحتوي على غاز الآرجون (Ar) أضيف إليه (0.583 g) من غاز النيون (Ne) فإذا كان ضغط الغاز داخل الأسطوانة يساوي (1.17 atm) عند (22 ºC) احسب وزن غاز الآرجون في هذه الأسطوانة (Ne = 20, Ar = 40)

الحل

في هذه المسألة لا يوجد لدينا ضغط أحد الغازين لذلك لا يمكن تطبيق معادلة دالتون، ولكن لدينا الضغط الكلي الذي يمكن أن نحسب به عدد المولات الكلي كما يلي :

$$P_tV = n_tRT$$

$$n_t = \frac{P_tV}{RT}$$

$$n_t = \frac{(1.17 atm) \times (800/1000)}{(0.0821\ L.atm.\ K^{-1}mol^{-1}) \times (22 + 273)\ K}$$

$$n_t = 0.0386\ mol$$

مثال (١٢٧)

وضع شريط من المغنسيوم في كمية من الماء وأضيف إليها كمية من حمض (HCl) وتصاعد الهيدروجين نتيجة للتفاعل التالي :

$$Mg(S) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow H_2(g)\uparrow + Mg^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$$

ثم جمع الهيدروجين من على سطح الماء في إناء حجمه (10 L) فإذا كانت كمية المغنسيوم المستخدمة تؤدي الى تصاعد (0.5 g) من الهيدروجين وكان الضغط المقاس في الإناء يساوي (488.61 torr) عند درجة حرارة التجربة.

أ) احسب عدد مولات الهيدروجين (علماً بأن الكتلة الذرية H = 1).

ب) احسب الضغط الجزئي للهيدروجين إذا علمت أن ضغط بخار الماء يبلغ عند هذه الدرجة من الحرارة (22.76 torr).

ح) حساب الكسر المولي للماء وللهيدروجين. د) حساب عدد المولات الكلي (n_t).

هـ) احسب كمية بخار الماء التي صاحبت عملية التجميع. و) احسب درجة حرارة التجربة.

الحل

أ) حساب عدد مولات غاز الهيدروجين :

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{Mw_{H_2}} = \frac{0.5\ g}{2\ g/mol} = 0.25\ mol$$

ب) حساب الضغط الجزئي للهيدروجين يحسب من قانون دالتون كما يلي :

$$P_T = P_{H_2O} + P_{H_2}$$
$$P_{H_2} = P_T - P_{H_2O}$$
$$P_{H_2} = 488.61\ torr - 23.76\ torr$$
$$P_{H_2} = 464.91\ torr$$

ح) حساب الكسر المولي للهيدروجين (X_{H_2}) والماء (XH_2O) :

$$X_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_T}$$
$$X_{H_2} = \frac{464.85}{488.61} \Rightarrow X_{H_2} = 0.95$$
$$X_{H_2O} = 1 - X_{H_2}$$
$$X_{H_2O} = 1 - 0.95 \Rightarrow X_{H_2O} = 0.05$$

د) حساب عدد المولات الكلي n_t :

عدد المولات الكلي يقتضي معرفة عدد مولات الهيدروجين(nH_2)، وعدد مولات بخار الماء (nH_2O)

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_t}$$

$$n_t = \frac{n_{H_2}}{X_{H_2}}$$

$$n_t = \frac{0.25}{0.95}$$

$$\Rightarrow n_t = 0.263 \text{ mol}$$

هـ) حساب كمية بخار الماء $n(H_2O)$

من عدد المولات الكلي الذي حسب في الفقرة السابقة فإنه يمكن حساب عدد مولات بخار الماء كما يلي :

$$n_t = n_{H_2} + n_{H_2O}$$

$$n_{H_2O} = n_t - n_{H_2}$$

$$n_{H_2O} = 0.263 - 0.25$$

$$n_{H_2O} = 0.013 \text{ mol}$$

و) حساب درجة حرارة التجربة T :

هناك ثلاث قوانين يمكن أن تستخدم لحساب درجة الحرارة وكلها تختلف فقط في تطبيق نوع المولات كما يلي :

$$P_{H_2}V = n_{H_2}RT \Rightarrow T = \frac{P_{H_2}V}{n_{H_2}R}$$

$$T = \frac{\left(\frac{464.91\text{torr}}{760 \text{ torr/atm}}\right)\times(10 \text{ L})}{(0.25\text{mol})\times(0.082 \text{ Latm/K.mol})} = 298\text{K} = 25\ ^{o}\text{C}$$

$$P_TV = n_TRT \Rightarrow T = \frac{P_TV}{n_TR}$$

$$T = \frac{\left(\frac{488.61 \text{ torr}}{760 \text{ torr/atm}}\right)\times(10 \text{ L})}{(0.263 \text{ mol})\times(0.082 \text{ Latm/K.mol})} = 298 \text{ K} = 25\ ^{o}\text{C}$$

مثال (١٢٨)

عينة من غاز جاف حجمها (100 ml) عند درجة حرارة (20 °C) وتحت ضغط 750 mmHg، وشغلت حجماً قدره (105 ml) عندما جمعت فوق الماء عند درجة حرارة 25 ºC وتحت ضغط 750 mmHg، احسب ضغط بخار الماء عند درجة حرارة 25 ºC

الحل

المعطيات : (V_1 = 100 ml, V_2 = 105 ml, T_1 = 20 ºC = 293 K, T_2 = 25 ºC = 298 K,
P_t = 750 mmHg, P_1 = 750 mmHg , P_2 = ?, $P(H_2O)$ = ?)

لكي نحسب ضغط بخار الماء فإنه لا بد من معرفة ضغط الغاز النهائي (P_2) ومن ثم نطرحه من الضغط الكلي (P_t) لنحصل على ضغط بخار الماء.

نحسب أولاً ضغط الغاز (P_2) من القانون الموحد للغازات :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\frac{750\ \text{mmHg} \times 100\ \text{ml}}{293\ \text{K}} = \frac{P_2 \times 105\ \text{ml}}{298\ \text{K}}$$

$$P_2 = \frac{750\ \text{mmHg} \times 100\ \text{ml} \times 298\ \text{K}}{293\ \text{K} \times 105\ \text{ml}}$$

$$P_2 = 726.47\ \text{mmHg}$$

ومن ثم يمكن حساب ضغط بخار الماء كما يلي :

$$P_t = P_{H_2O} + P_{gas}$$

$$P_{H_2O} = P_t - P_{gas}$$

$$P_{H_2O} = 750 - 726.47$$

$$P_{H_2O} = 23.53\ \text{torr}$$

مثال (١٢٩)

أ) ما الحجم الذي يشغله 1.25 g من غاز الأكسجين O_2 المشبع ببخار الماء عند الدرجة 25 °C وتحت ضغط كلي قدره 749 mmHg علماً بأن ضغط بخار الماء عند الدرجة 25 °C يساوي 23.8 mmHg (R = 0.0821 L. atm/K. mol)
،
(الكتل الذرية : H = 1, O =16).

ب) احسب عدد مولات الماء.

الحل

لحساب حجم غاز الأكسجين لا بد من معرفة ضغطه من الضغط الكلي كما يلي :

$$P_t = P_{O_2} + P_{H_2O}$$
$$P_{O_2} = P_t - P_{H_2O}$$
$$P_{O_2} = 749 - 23.8$$
$$P_{O_2} = 725.2 \text{ mm. Hg}$$
$$P_{O_2} = \frac{725.2 \text{ mm.Hg}}{760\text{mmHg/atm}}$$
$$P_{O_2} = 0.954\text{atm}$$

وبالتالي لحساب حجم غاز الأكسجين نتبع قانون الغازات العام :

$$P \times V = n R T$$
$$0.954 \times V = \left(\frac{1.25}{2 \times 16}\right) \times (0.0821 \text{ L . atm/K.mol}) \times (298 \text{ K})$$
$$V = \frac{0.039 \times 0.0821 \times 298}{0.954}$$
$$V = 1 \text{ L}$$

ب) حساب عدد مولات الماء :

بنفس الطريقة وبعد حساب حجم الوعاء فإن عدد مولات الماء يحسب من العلاقة :

$$PV = nRT$$

$$\left(\frac{23.8}{760}\text{atm}\right) \times 1\text{ L} = n_{H_2O} \times (0.0821\text{ L atm/K. mol}) \times (298\text{ K})$$

$$n_{H_2O} = 1.28 \times 10^{-3}\text{ mol}$$

مثال (١٣٠)

غاز جاف يشغل حجماً قدره $127\ cm^3$ عند الظروف القياسية (STP) فإذا جمعت نفس هذه الكتلة من الغاز فوق سطح الماء وكان الضغط الكلي للغاز (745 mmHg) فما هو الحجم الذي سيشغله إذا علمت أن ضغط بخار الماء يساوي (21 mmHg) عند درجة حرارة $23\ ^oC$؟

الحل

نحسب أولاً ضغط الغاز النهائي بعد جمعه من الضغط الكلي بتطبيق قانون دالتون للضغوط الجزئية :

$$P_t = P_{H_2O} + P_{gas}$$

$$P_{gas} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{gas} = 745\text{ mmHg} - 21\text{ mm.Hg}$$

$$P_{gas} = 724\text{ mmHg}$$

$$\Rightarrow P_2 = 724\text{ mmHg}$$

ولحساب الحجم النهائي للغاز بعد جمعه نطبق القانون الموحد للغازات :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\frac{760 \times 127}{273} = \frac{724 \times V_2}{296}$$

$$V_2 = 144.5\ cm^3$$

مثال (١٣١)

كم جراماً من الكربون يوجد في $20\ L$ من غاز CO إذا جمع فوق سطح الماء عند درجة حرارة $20\ ^oC$ وضغط 750 mm.Hg (علماً بأن ضغط بخار الماء عند

الدرجة $20\ ^{o}C$ يساوي (17.5 mmHg). (علماً بأن : R = 0.0821 L.atm/K. mol).

الحل

أولا/ نوجد ضغط الغاز باستخدام قانون دالتون للضغوط الجزئية :

$$P_t = P_{H_2O} + P_{CO_2}$$

$$P_{CO_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{CO_2} = 750\ mmHg - 17.5\ mmHg = 732.5\ mmHg$$

$$P_{CO_2} = \frac{732.5\ mmHg}{760\ mmHg\ /atm} = 0.964\ atm$$

وبتطبيق قانون الغاز المثالي نحسب عدد مولات غاز CO_2 ومنها نحسب عدد مولات الكربون :

$$PV = nRT$$

$$0.964\ atm \times 20\ L = n_{CO_2} \times 0.0821\ L.\ atm/K.\ mol \times 293\ K$$

$$n_{CO_2} = \frac{0.964\ atm \times 20\ L}{(0.0821\ L.atm/K.mol) \times 293\ K}$$

$$n_{CO_2} = 0.80\ mol$$

وبالتالي نحسب عدد المولات من الكربون الموجودة في 0.8 mol من ثاني أكسيد الكربون.

$$n_C = 0.8\ mol\ CO_2 \times \left(\frac{1\ mol\ C}{1\ mol\ CO_2}\right)$$

$$n_C = 0.8\ mol$$

$$m_C = n_C .\ Aw$$

$$m_C = 0.8 \times 12$$

$$m_C = 9.6\ g$$

مثال (١٣٢)

مزيج غازي يتكون من 50.0 g من غاز الأكسجين O_2 و 50.5 g من غاز الميثان CH_4 موجود في وعاء تحت ضغط 600 mmHg ، ما هو الضغط الجزئي لغاز الأكسجين في المزيج؟

(علماً بأن الكتل الذرية : C = 12, O = 16, H = 1) .

الحل

نحسب أولاً عدد المولات لكل غاز، عدد المولات الكلي، الكسر المولي لكل غاز كما يلي :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{50.0\ g}{32\ g/mol} = 1.56\ mol$$

$$n_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{Mw_{CH_4}} = \frac{50.5g}{16g/mol} = 3.16mol$$

$$n_t = 1.56 + 3.16 = 4.72\ mol$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{nt} = \frac{1.56\ mol}{4.72\ mol} = 0.33$$

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_t} = \frac{3.16\ mol}{4.72\ mol} = 0.67$$

وبالتالي يمكن حساب الضغط الجزئي لكل غاز كما يلي :

$$P_{O_2} = X_{O_2}\ P_t$$

$$P_{O_2} = 0.33 \times 600\ mmHg = 198\ mmHg$$

$$P_{CH_4} = X_{CH_4} Pt$$

$$P_{CH_4} = 0.67 \times 600 = 402\ mmHg$$

مثال (١٣٣)

مزيج غازي يحتوي على 2×10^{23} جزيء من النيتروجين N_2 و 8.0×10^{23} جزيء من الميثان CH_4، فإذا كان الضغط الكلي للغازين 740 mmHg، فاحسب الضغط الجزئي لكل غاز. (علماً بأن الكتل الذرية $C = 12, H = 1, N = 14$).

الحل

نوجد أولاً عدد المولات لكل غاز، عدد المولات الكلي، الكسر المولي لكل غاز ثم نحسب الضغط الجزئي كما يلي :

$$n_{N_2} = \frac{N_{N_2}}{N_A} = \frac{2 \times 10^{23}}{6.023 \times 10^{23}} = 0.332 \text{ mol}$$

$$n_{CH_4} = \frac{N_{CH_4}}{N_A} = \frac{8.0 \times 10^{23}}{6.023 \times 10^{23}} = 1.33 \text{ mol}$$

$$n_t = n_{N_2} + n_{CH_4} = 0.332 + 1.33 = 1.662 \text{ mol}$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{nt} = \frac{0.332}{1.662} = 0.2$$

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{nt} = \frac{1.33}{1.662} = 0.8$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} P_t = 0.2 \times 740 \text{ mmHg} = 148 \text{ mmHg}$$

$$P_{CH_4} = X_{CH_4} P_t = 0.8 \times 740 \text{ mmHg} = 592 \text{ mmHg}$$

مثال (١٣٤)

جمعت عينة من الهيدروجين حجمها 152 cm^3 عند درجة حرارة $25\ ^oC$ وتحت ضغط كلي قدره 758 mmHg بطريقة التحليل الكهربي للماء. فإذا علمت أن ضغط بخار الماء عند نفس الدرجة من الحرارة مساوياً 23.76 mmHg ، فإذا علمت أن الكتل الذرية : (الكتل الذرية : $H = 1, O = 16$)

فاحسب :

أ) الضغط الجزئي لغاز الهيدروجين (H_2) ب) عدد مولات الهيدروجين التي تم الحصول عليها

ج) الكسر المولي لكل من الهيدروجين H_2 والماء H_2O في المزيج الغازي.

الحل

أ) حساب الضغط الجزئي لغاز الهيدروجين :

$$P_t = P_{H_2} + P_{H_2O}$$
$$P_{H_2} = P_t - P_{H_2O}$$
$$P_{H_2} = 758 - 23.76$$
$$P_{H_2} = 734.24 \text{ mmHg}$$

ب) ولحساب عدد مولات الهيدروجين نتبع العلاقة :

$$PV = nRT$$
$$(734.42) \times (152 \times 10^{-3}) = n_{H_2} (0.0821 \text{ L. atm/mol.K}) \times (298 \text{ K})$$
$$n_{H_2} = \frac{\left(\frac{734.42}{760}\right) \times (152 \times 10^{-3})}{(0.0821 \text{ L. atm/mol.K}) \times (298 \text{ K})}$$
$$n_{H_2} = 0.006 \text{ mol}$$

ج) حساب الكسر المولي لكل من الهيدروجين والماء في المزيج الغازي :

نحسب أولاً عدد المولات لكل غاز ثم عدد المولات الكلي :

$$P_{H_2} = X_{H_2} P_t$$

$$X_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_t}$$

$$X_{H_2} = \frac{734.24 \text{ mmHg}}{758 \text{ mmHg}}$$

$$\Rightarrow X_{H_2} = 0.969$$

$$X_{H_2O} = 1 - X_{H_2}$$

$$X_{H_2O} = 1 - 0.969 \Rightarrow X_{H_2O} = 0.031$$

مثال (١٣٥)

جمعت عينة من الأكسجين فوق الماء حجمها 370 ml عند درجة حرارة 23 ºC وضغط 0.992 atm، فما هو الحجم الذي ستشغله هذه العينة إذا كانت جافة عند الظروف القياسية (STP) (ضغط بخار الماء عند 23 ºC يساوي 0.1088 atm)

الحل

أولاً نحسب الضغط الأولي للغاز عندما كان مخلوطاً مع بخار الماء كما يلي :

$$P_t = P_1 + P_{H_2O}$$

$$P_1 = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_1 = 0.992 - 0.1088$$

$$P_1 = 0.8832 \text{ atm}$$

وبالتالي لحساب الحجم النهائي V_2 نتبع القانون الموحد للغازات :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\frac{0.8832 \times 370}{296} = \frac{1 \times V_2}{298}$$

$$V_2 \times 296 = 0.8832 \times 370 \times 298$$

$$V_2 = \frac{0.8832 \times 370 \times 298}{296} = 329 \text{ ml}$$

مثال (١٣٦)

يزن لتر واحد من غاز 1.5 g عند درجة حرارة 25 ºC وتحت ضغط 730 mm.Hg

أ) ما هو الحجم الذي يشغله هذا الغاز عند الظروف القياسية.

ب) ما هو الوزن الجزيئي لهذا الغاز.

الحل

أ) حساب حجم الغاز V_2 :

بتطبيق القانون الموحد للغازات :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\frac{730 \times 1000}{298} = \frac{760 \times V_2}{273}$$

$$V_2 = 880 \text{ ml}$$

$$V_2 = 0.880 \text{ L}$$

ب) حساب الوزن الجزيئي للغاز :

$$PV = nRT$$

$$PV = \left(\frac{m}{Mw}\right)RT$$

$$1 \times 0.880 = \left(\frac{1.5}{Mw}\right) \times 0.082 \times 273$$

$$Mw = 38.16 \text{ g/mol}$$

مثال (١٣٧)

مزيج من 0.560 g من غاز الأكسجين O_2 و 0.560 g من غاز النيتروجين N_2 يؤثر بضغط وقدره 0.600 atm، ما هو الضغط الجزئي لكل غاز؟ (علماً بأن الكتل الذرية : N = 14, O = 16)

الحل

نحسب عدد المولات لكل غاز، المجموع الكلي للمولات، الكسر المولي لكل غاز ومنه نحسب الضغط الجزئي لكل غاز :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{0.560\ g}{32\ g/mol} = 0.0175\ mol$$

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{Mw_{N_2}} = \frac{0.560\ g}{28\ g/mol} = 0.02\ mol$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_t} = \frac{0.0175}{0.0375} = 0.47$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_t} = \frac{0.02}{0.0375} = 0.53$$

$$\Rightarrow P_{O_2} = X_{O_2} . P_t = 0.47 \times 0.600 = 0.282\ atm$$

$$\Rightarrow P_{N_2} = X_{N_2} . P_t = 0.53 \times 0.600 = 0.318\ atm$$

مثال (١٣٨)

جمعت عينة من غاز فوق الماء عند درجة حرارة 50 ºC وتشغل حجماً قدره 1.00 L يؤثر الغاز الرطب بضغط وقدره 1.00 atm، وعندما جفف وجد أن العينة تشغل حجماً قدره (1.00 L) وتؤثر بضغط قدره 1.00 atm عند درجة حرارة 95 ºC فما هو الضغط البخاري للماء عند درجة حرارة 50 ºC؟

الحل

نحسب الضغط الأولي للغاز (المخلوط مع الماء) بالقانون الموحد للغازات :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$P_1 = \frac{P_2V_2T_1}{V_1T_2}$$

$$P_1 = \frac{(1\ atm)(1.00\ L) \times (323\ K)}{(1.00\ L) \times (368\ K)}$$

$$P_1 = 0.878\ atm$$

وبالتالي لحساب ضغط بخار الماء نستخدم قانون دالتون للضغوط الجزئية كما يلي :

$$P_t = (P_1)g + P_{H_2O}$$
$$P_{H_2O} = P_t - (P_1)g$$
$$P_{H_2O} = 1 - 0.878$$
$$P_{H_2O} = 0.122 \text{ atm}$$

مثال (١٣٩)

جمعت عينة من غاز حجمها 500 ml فوق الماء عند درجة حرارة 30 ºC وضغط بارومتري 1.01 atm، فما هو الحجم الذي سيشغله الغاز إذا كان جافاً وعند درجة حرارة 100 ºC، وضغط 1.00 atm؟ (ضغط بخار الماء عند 30 ºC = 0.042 atm).

الحل

أولاً نحسب ضغط الغاز (المخلوط مع الماء) كما يلي :

$$P_t = (P_1)g + P_{H_2O}$$
$$(P_1)_g = P_t - P_{H_2O}$$
$$(P_1)_{g_1} = 1.01 - 0.042$$
$$(P_1)_g = 0.968 \text{ atm}$$

ولحساب الحجم الذي سيشغله الغاز عندما يكون جافاً (V_2) نستخدم القانون الموحد للغازات :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1} = \frac{0.968 \text{ atm} \times 500 \text{ ml} \times 373 \text{ K}}{1 \text{ atm} \times 303 \text{ K}} = 595.8 \text{ ml}$$

مثال (١٤٠)

يبلغ الضغط الجزئي لغاز الميثان CH_4 0.225 atm ولغاز الإيثان C_2H_6 (0.165 atm) في مزيج غازي يتكون في هذين الغازين.

أ) ما هو الكسر المولي لكل غاز في المزيج؟

ب) إذا كان المزيج يشغل حجماً وقدره 9.73 L عند درجة حرارة 35 ºC فما هو عدد المولات الغاز في المزيج.

ج) كم جراماً من كل غاز يوجد في المزيج؟

الحل

أ) حساب الكسر المولي للغازين :

$$P_t = P_{CH_4} + P_{C_2H_6}$$
$$P_t = 0.225 + 0.165$$
$$P_t = 0.390 \text{ atm}$$
$$P_{CH_4} = X_{CH_4} P_t$$
$$X_{CH_4} = \frac{P_{CH_4}}{P_t}$$
$$X_{CH_4} = \frac{0.225}{0.390}$$
$$\Rightarrow X_{CH_4} = 0.577$$

$$X_{C_2H_6} = \frac{P_{C_2H_6}}{P_t}$$
$$X_{C_2H_6} = \frac{0.165}{0.390}$$
$$\Rightarrow X_{C_2H_6} = 0.423$$

ب) حساب عدد المولات الكلي من القانون العام للغازات :

$$P_t V = n_t R\ T$$
$$n_t = \frac{P_t V}{RT}$$
$$n_t = \frac{0.39\ atm \times 9.73L}{0.0821\ L.atm/mol.K \times 308\ K}$$
$$n_t = 0.150\ mol$$

ج) حساب جرامات كل غاز في المزيج :

في البداية لا بد من حساب عدد مولات كل غاز على حدة ومنه نوجد جرامات كل غاز :

$$\left(n_t = 0.150\ mol,\ \ X_{CH_4} = 0.577,\ X_{C_2H_6} = 0.423\right)$$
$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_t}$$
$$n_{CH_4} = X_{CH_4} n_t$$
$$n_{CH_4} = 0.577 \times 0.150$$
$$\Rightarrow n_{CH_4} = 0.09\ mol$$

$$X_{C_2H_6} = \frac{n_{C_2H_6}}{n_t}$$
$$n_{C_2H_6} = X_{C_2H_6} .\ n_t$$
$$n_{C_2H_6} = 0.423 \times 0.150$$
$$\Rightarrow n_{C_2H_6} = 0.063\ mol$$

وبالتالي لحساب عدد الجرامات لكل غاز نتبع ما يلي :

$$n_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{Mw_{CH_4}}$$

$$m_{CH_4} = n_{CH_4} . Mw_{CH_4} \Rightarrow m_{CH_4} = 0.09 \times (12 + 4 \times 1)$$

$$\Rightarrow m_{CH_4} = 1.44 \text{ g}$$

$$n_{C_2H_6} = \frac{m_{C_2H_6}}{Mw_{C_2H_6}}$$

$$m_{C_2H_6} = n_{C_2H_6} . Mw_{C_2H_6} \Rightarrow m_{C_2H_6} = 0.06 \times (2 \times 12 + 6 \times 1)$$

$$\Rightarrow m_{C_2H_6} = 1.80 \text{ g}$$

مثال (١٤١)

الضغط الكلي لمزيج يتكون من 40 g من O_2 و 40 g من الهيليوم He مساوياً لـ 0.900 atm، فما هو الضغط الجزئي للأكسجين (الكتل الذرية : He = 4, O = 16).

الحل

نحسب عدد المولات لكل غاز والكسر المولي كما يلي :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{40}{32} = 1.25 \text{mol}$$

$$n_{He} = \frac{m_{He}}{Aw} = \frac{40}{4} = 10 \text{ mol}$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_t} = \frac{1.25}{11.25} = 0.11$$

$$X_{He} = \frac{n_{He}}{nt} = \frac{10}{11.25} = 0.89$$

وبالتالي فإن الضغط الجزئي للغازين :

$$P_{O_2} = X_{O_2} \,.\, P_t$$
$$P_{O_2} = 0.11 \times 0.900$$
$$\Rightarrow P_{O_2} = 0.099 \text{ atm}$$
$$P_{He} = X_{He} \,.\, P_t$$
$$P_{He} = 0.89 \times 0.900 \;\Rightarrow P_{He} = 0.801 \text{ atm}$$

مثال (١٤٢)

خليط غازي عند 100 C وضغط (0.800 atm) يشتمل على (50%) هيليوم (He) و 50% زينون (Xe) بالوزن. أوجد قيمة الضغط الجزئي لكل غاز على حده.

الحل

نعتبر أن لدينا (100 g) من عينة الخليط ثم نعين عدد مولات كل غاز فيه :

$$n_{He} = \frac{m_{He}}{Aw_{He}} = \frac{50.0 \text{ g}}{4.00 \text{ g mol}^{-1}} = 12.5 \text{ mol He}$$

$$n_{Xe} = \frac{m_{Xe}}{Aw_{Xe}} = \frac{50.0 \text{ g}}{131.3 \text{ g mol}^{-1}} = 0.381 \text{ mol Xe}$$

ثم نحسب الكسر المولي (X) لكل مكون :

$$X_{He} = \frac{n_{He}}{n_{He} + n_{Xe}} = \frac{12.5}{12.5 + 0.381} = 0.970$$

$$X_{Xe} = \frac{n_{Xe}}{n_{He} + n_{Xe}} = \frac{0.381}{12.5 + 0.381} = 0.030$$

وطبقاً لقانون دالتون، يعبر عن الضغط الجزئي لكل مكونة بالعلاقة التالية :

$$P_i = X_i \; P_{total}$$
$$P_{He} = 0.970 \times 0.800 = 0.776 \text{ atm}$$
$$P_{Xe} = 0.030 \times 0.800 = 0.024 \text{ atm}$$

مثال (١٤٣)

خليط من غازين : (A) وكتلته 0.495 (ووزنه الجزيئي 66.0) ، و (B) وكتلته 0.182 g (ووزنه الجزيئي 45.5) ، وكان الضغط الكلي للخليط (76.2 cmHg).
احسب الضغط الجزئي لكل غاز.

الحل

ضغط الغاز (A) = 49.7 cm Hg ، ضغط الغاز (B) = 26.5 cm Hg

مثال (١٤٤)

خلط جرام من الماء مع جرام من الهكسان (C_6H_{14}) في وعاء مقفل سعته (6 L)، وسخن الخليط حتى درجة حرارة (250 °C) فتحولت المادتان الى الحالة الغازية.
احسب ضغط الخليط.

الحل

الجواب : P = 374 mmHg

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

عاشراً / قانون توماس جراهام للإنتشار

(Graham's Law of Diffusion 1829)

قانون جراهام للتدفق والإنتشار

Graham's Law : Diffusion and Effusion of Gases

من النتائج لحركة الغازات الدائمة العشوائية وسرعتها العالية أن الغازات تختلط (mix) بسرعة عالية عندما تكون على اتصال (when they come in contact)، أو خلال وعاء.

ويلزم التفريق بين مصطلحين هما الإنتشار (Diffusion) والتدفق (الإنبجاس) (Effusion).

وتختلف عملية الإنتشار (Diffusion) عن عملية التدفق (Effusion)، حيث تدل عملية الإنتشار على انتشار غاز مع غاز آخر، أما التدفق فيدل على اندفاع الغاز من خلال فتحة ضيقة.

انتشار الغازات

Gas Diffusion

يطلق على مرور الغاز مثلاً من خلال مادة مسامية بحيث يكون الضغط واحداً على جانبي هذه المادة،

- كما تطلق عمليات الإنتشار على تحرك جزيئات الغاز لتحتل الحيز المتاح لها (ميل المادة للتمدد وبانتظام وخلال الفضاء المسموح به فقط).

والانتشار في الغازات هو الخلط التدريجي لجزيئات أحد الغازات مع جزيئات غاز آخر (العملية التي يختلط بها أحد الغازات تدريجياً مع غاز آخر) نتيجة لخواصها الحركية، يعطي مثالاً مباشراً للحركة العشوائية للغازات حيث تتحرك جزيئات أحد الغازين بحرية في الفراغات الموجودة بين جزيئات الغاز الآخر. وبذلك يمكن القول بأن أي غاز يكون تام الذوبان في أي غاز آخر.

Mixing of different gases by random molecular motion with frequent collisions is called diffusion

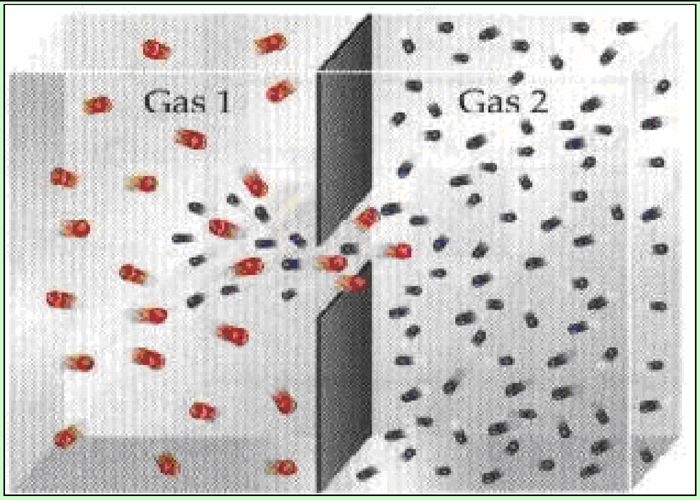


Fig. 83 : Diffusion is the mixing of gas molecules by random motion under conditions where molecular collisions occur.

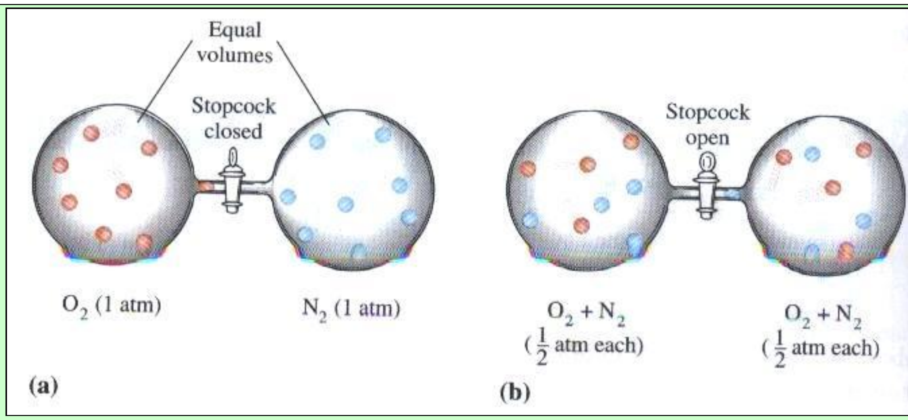


Fig. 84 : A representation of diffusion of gases. The space between the molecules allows for ease of mixing one gas with another. Collisions of molecules with the walls of the container are responsible for the pressure of the gas.

وتحدث هذا الظاهرة بسرعة كبيرة في الغازات في حين تكون بطيئة جداً في المواد الصلبة. فالغازات تنتشر لتملأ كل الإناء الذي يشغله الغاز وفي كل الإتجاهات وحتى ضد الجاذبية. ويمكن ملاحظة ذلك عندما نرش كمية من العطر، فسرعان ما تملأ رائحتها الغرفة. وقد وجد أن الغاز الذي وزنه الجزيئي صغير (خفيف الوزن) هو الأسرع انتشاراً.

ويمكن ملاحظة الإنتشار بسهولة من الأمثلة التالية :

١) عند إطلاق بعضاً من الأمونيا (النشادر) إذ سرعان ما تملأ رائحتها الغرفة، مما يعني أن الأمونيا قد أصبحت موزعة في كل مكان من الحجم الكلي للحجرة.

٢) عند نزع غطاء قارورة عطر (a bottle of perfume) فإن الرائحة (odor) ستنتشر بسرعة خلال الغرفة كلما اختلطت جزيئات العطر بجزيئات الهواء. هذا الخلط لغازات مختلفة بواسطة الحركة الجزيئية العشوائية (random molecular motion) بتصادمات متكررة (frequent collisions) يسمى الإنتشار (diffusion).

٣) ومثاله كذلك كبريتيد الهيدروجين H_2S (رائحة البيض الفاسد (the smell of rotten eggs) إذا حرر (released) في غرفة كبيرة، فإن الرائحة بعد زمن يسير يمكن تمييزها (can be detected) خلال الغرفة.

وبالرغم من أن السرعات الجزيئية للغازات كبيرة جداً إلا أن عملية الإنتشار نفسها تأخذ وقتاً طويلاً نسبياً لكي تكتمل. فمثلاً، عند فتح قارورة مليئة بمحلول الأمونيا المركز (NH_3) (concentrated ammonia) عند أحد أطراف طاولة بالمعمل (at one end of a lab bench) فيجب أن يمر بعض الوقت قبل أن يشم شخص آخر رائحة الأمونيا عند الطرف الآخر للطاولة . **والسبب في ذلك يكمن في أن الجزيئات تتعرض لعدد كبير من التصادمات في طريقها من أحد أطراف الطاولة الى الطرف الآخر** (شكل ٨٥).

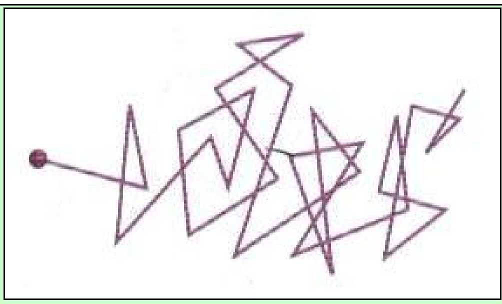


Fig. 85 : The path traveled by a single gas molecule. Each change in direction represents a collision with another molecule.

إذاً يحدث انتشار الغازات تدريجياً ببطء (gradually) وليس لحظياً(instantly) وهو الشيء الذي يبدو متوقعاً من السرعات الجزيئية العالية. وإضافة الى ذلك، فنجد أن الغاز الأخف (الذي وزنه الجزيئي صغير) ينتشر عبر حيز معين أسرع من الغاز الأثقل وذلك بسبب أن الجذر التربيعي لمتوسط سرعة الغاز الخفيف تكون أكبر من سرعة الغاز الثقيل، شكل (٨٦ و ٨٧) يشرح ذلك.



Fig. 86 : NH_3 gas (left) and HCl gas (right) escape from concentrated aqueous solutions. The white smoke (solid NH_4Cl) shows where the gases mix and react $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl$



Fig. 87 : A demonstration of gas diffusion. NH_3 gas (from a bottle containing aqueous ammonia) combines with HCl gas (from a bottle containing hydrochloric acid) to form solid NH_4Cl. Because NH_3 is lighter and therefore diffuses faster, solid NH_4Cl first appears neared the HCl bottle (on the right).

وجزيئات الغاز تتحرك بسرعة كبيرة جداً، لكن يجب أن يؤخذ بعين الإعتبار أن متوسط المسافة التي يقطعها أي جزيء بين تصادمين، صغيراً جداً، وبذلك، فإن الإنتشار في فراغ سوف يحدث بسرعة أكبر بكثير من الإنتشار في غاز آخر. إذ أن المعدلات النسبية لا نتشار غازين في ثالث (أو في فراغ) تعتمد على طبيعة الغازين المعنيين.

تدفق الغازات (الإنبجاس)
Gas Effusion

التدفق هو عملية مرور غاز (تحركه وتمدده) وتسربه تحت الضغط ، من فتحة صغيرة جداً (ثقب ضيق) أو خلال أنابيب ضيقة جداً أو مادة مسامية في جدار الوعاء الذي يحوي هذا الغاز، من منطقة ذات ضغط مرتفع الى منطقة ذات ضغط أقل على جانبي المادة المسامية.

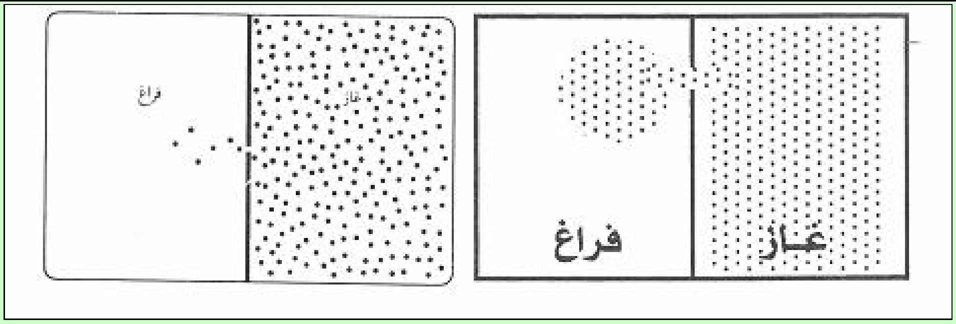
التدفق (Effusion) هو العملية التي تمكن أحد الغازات الذي يكون تحت ضغط ما بالهروب من إحدى حجرات الإناء الى الأخرى عبر ثقب صغير.

كما أن التدفق يمثل العملية التي فيها جزيئات الغاز تهرب بدون تصادمات خلال فتحة صغيرة جداً الى الفراغ.

Effusion is a process in which gas molecules escape without collisions through a tiny hole into a vacuum is called effusion

وإذا كان ذلك الثقب في أحد جوانب الوعاء الحاوي صغيراً لدرجة كافية (يجب أن يكون قطر الثقب صغيراً بالمقارنة بمتوسط الممر الحر للغاز) فإن الجزيء المنطلق نحو الإصطدام بجدار الإناء الحاوي سوف يلاقي فرصة الخروج عبر الثقب الى الغاز الموجود في الخارج.

والأشكال (٨٨ - ٩٠) يوضح تدفق أحد الغازات في الفراغ.



شكل ٨٨

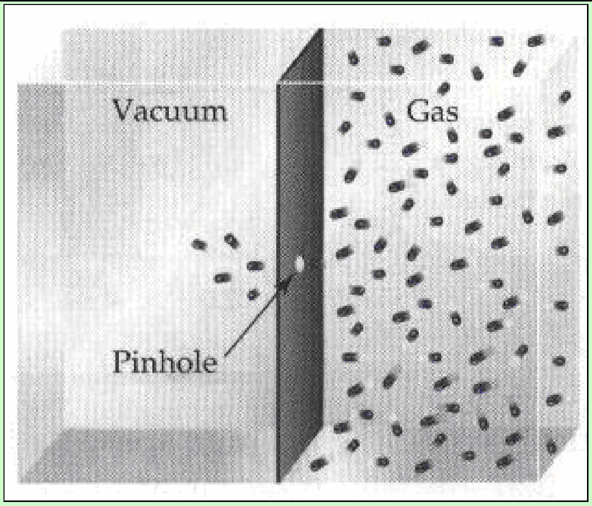


Fig. 89 : Effusion is the escape of a gas through a pinhole without molecular collisions.

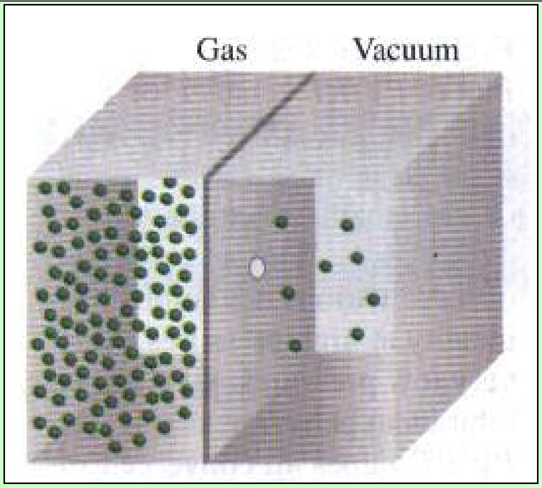


Fig. 90 : Gas effusion. Gas molecules move from a high-pressure region (left) to a low-pressure one through a pinhole

يبين الشكل (٨٨ – ٩٠) اندفاق الغاز من فتحة ضيقة في جدار الوعاء الحاوي. وهو احتمال استنبطه جراهام بالنسبة لجزيئات تصطدم بجدران الوعاء الحاوي. وقد أعلن بأن معدل تسرب الغاز خلال فتحة ضيقة، يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لوزنه الجزيئي، أو يتناسب طردياً مع سرعة جزيئاته طبقاً للنظرية الحركية.

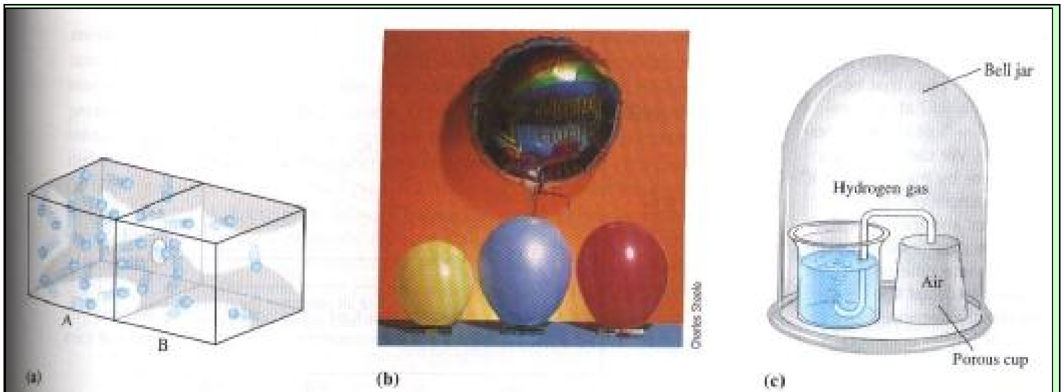


Fig. 91 : Effusion of gases.
a) A molecular interpretation of effusion. Molecules are in constant motion; occasionally they strike the opening and escape.

b) Latex balloons were filled with the same volume of He (yellow), N_2 (blue) and O_2 (red). Lighter molecules, such as He, effuse through the tiny pores of the latex balloons more rapidly than does N_2 or O_2. The silver party balloon is made of a metal-coated polymer with pores that are too small to allow rapid He effusion.

c) If a bell jar full of hydrogen is brought down over a porous cup full of air, rapidly moving hydrogen effuses into the cup faster than the oxygen and nitrogen in the air can effuse out of the cup. This causes an increase in pressure in the cup sufficient to produce bubbles in the water in the beaker.

وظاهرة التدفق هذه مسؤولة عن انكماش بالون الأطفال المملوء بغاز الهيليوم (شكل ٩١)، حيث يمكن للغاز وهو مكون من ذرات He صغيرة جداً أن يتدفق خلال المسامات الصغيرة جداً الموجودة في مادة المطاط الرقيق المصنوع منها البالون. ولو كان مملوءاً بالهواء لكان تسربه أكثر بطئاً من غاز الهيليوم.

ويعتبر معدل انبجاس غاز(تدفقه)، تحت ظروف قياسية من الخواص المميزة للغاز.

ونظراً لأنه من الصعب نظرياً وعملياً أن نتعامل مع القيم المطلقة لمعدلات الإنبجاس (التدفق) من خلال ثقب ذي أبعاد محددة لذلك اكتفي باستخدام المعدلات النسبية لا نبجاس الغازات.

وبالرغم من أن التدفق يختلف عن الإنتشار في طبيعته إلا أن معدل التدفق في الغازات يعطى أيضاً بقانون جراهام للإنتشار مثلما هو الحال بالنسبة للإنتشار فإننا نرى عند درجة الحرارة المعينة، أن الغازات الخفيفة تتدفق أسرع من الغازات الثقيلة.

ومعدل التدفق (rate of effusion) عبارة عن عدد الجزيئات المارة خلال ثقب مسامي في زمن معطى.

The rate of effusion is the number of molecules passing through a porous hole in a given time.

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{Mw_2}{Mw_1}}$$

The longer the time it takes, the slower is the rate of effusion.

وقد درس العالم الكيميائي البريطاني (توماس جراهام Thomas Graham) في عام ١٨٢٩م معدلات التدفق للغاز المختلفة وأجرى قياسات على الإنبجاس النسبي لعدد كبير من الغازات، ووجد أنه عندما تكون هذه الغازات تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة (ثبوت درجة الحرارة وثبوت فرق الضغط) **فإن معدل تدفقها من فتحة صغيرة في الجدار يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي للكثافة لهذه الغازات** $\left(\frac{Rate_1}{Rate_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}\right)$، **وهذا ما يسمى بقانون جراهام.** ولقد نتجت هذه العلاقة عندما قيست سرعات الإنبجاس بدلالة حجم الغاز المنبجس في الثانية تحت درجة حرارة معينة وضغط معين **وينص قانون جراهام للإنتشار أو التدفق على :**

" أن معدل انتشار غاز ما يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافته وذلك عند درجة حرارة معينة"

وعند ضغط ثابت فإن :

$$r \; \alpha \sqrt{\frac{1}{d}}$$

حيث r : معدل انتشار الغاز. وهذا ما يعرف بقانون جراهام للإنتشار.

وإذا افترضنا معدلين للإنتشار r_1, r_2 ذاتي كثافة d_1, d_2 على الترتيب فإن :

$$r_1 \; \alpha \sqrt{\frac{1}{d_1}} \Rightarrow r_1 = K\sqrt{\frac{1}{d_1}}$$

$$r_2 \; \alpha \sqrt{\frac{1}{d_2}} \Rightarrow r_1 = K\sqrt{\frac{1}{d_2}}$$

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{K\sqrt{\frac{1}{d_1}}}{K\sqrt{\frac{1}{d_2}}} \Rightarrow \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\frac{1}{d_1}}{\frac{1}{d_2}}} = \sqrt{\frac{1}{d_1} \times \frac{d_2}{1}}$$

$$\Rightarrow \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\bar{u}^2}{\bar{u}^2}} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

ومن العلاقة :

$$P\,Mw = \frac{m}{V} RT$$

$$P\,Mw = d\,R\,T$$

نلاحظ أن الكثافة تتناسب طردياً مع الوزن الجزيئي :

$$d \; \alpha \; Mw$$

لذلك :

$$r_1 \alpha \sqrt{\frac{1}{Mw_1}} \Rightarrow r_1 = K\sqrt{\frac{1}{Mw_1}}$$

$$r_2 \alpha \sqrt{\frac{1}{Mw_2}} \Rightarrow r_1 = K\sqrt{\frac{1}{Mw_2}}$$

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{K\sqrt{\frac{1}{Mw_1}}}{K\sqrt{\frac{1}{Mw_2}}} \Rightarrow \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\frac{1}{Mw_1}}{\frac{1}{Mw_2}}}$$

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{1}{Mw_1} \times \frac{Mw_2}{1}}$$

$$\Rightarrow \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\bar{u}^2}{\bar{u}^2}} = \sqrt{\frac{Mw_2}{Mw_1}}$$

وطبقاً لفرض أفوجادرو تتناسب كثافة الغاز تناسباً طردياً مع وزنه الجزيئي فإن ملاحظة جراهام تتفق مع النظرية الحركية التي تتنبأ بأن معدل تسرب الغاز يتناسب طردياً مع السرعة الجزيئية أو يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي للوزن الجزيئي $\left(\frac{Rate_1}{Rate_2} = \sqrt{\frac{Mw_2}{Mw_1}}\right)$

وإذا أخذنا في الإعتبار الزمن اللازم للتدفق (t) فيمكن أن نكتب العلاقة لتدفق الغازات كالآتي :

$$\frac{\text{rate of effusion 1}}{\text{rate of effusion 2}} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{\bar{u}^2}{\bar{u}^2}} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{Mw_2}{Mw_1}}$$

ويصعب عملياً مقارنة المعدلات النسبية لانتشار غازين عند نفس الظروف من درجة الحرارة والضغط. ولكن من الأسهل مقارنة المعدلات النسبية لتدفق الغازين.

الحيود عن قانون جراهام :

وجد أن الحيود عن هذا القانون يحدث عند ضغوط عالية، حيث تتصادم الجزيئات عدة مرات مع بعضها البعض أثناء تسربها عبر الثقب. وبمقارنة لنتائج العملية مع

تلك المحسوبة من النظرية الحركية أوضحت اتفاقاً كبيراً عندما كان ضغط الغاز منخفضاً وأن حجم الثقب، الذي يحدث اندفاق الغاز خلاله صغيراً. وعند الضغوط المنخفضة يكون متوسط الممر الحر للغاز كبيراً لدرجة كافية، وبذلك تكون إمكانية حدوث التصادم الجزيئي في منطقة الثقب أقل منها عند ضغوط أعلى. وبالمثل، فإنه إذا كان قطر الثقب كبيراً نسبياً، فإنه سوف يصبح للجزيئات فرصة أكبر للإصطدام مع بعضها البعض عند المرور عبر الثقب، وسوف لا تصبح الإفتراضات الأساسية قائمة. كما يفشل قانون جراهام أيضاً إذا كانت الثقوب كبيرة لدرجة كافية بحيث يسمح بتدفق هيدروديناميكي للغاز بقوة نحو الثقب (مثل انبثاق الماء) ولكن مادامت الجزيئات المعزولة عن بعضها البعض تتسرب عن طريق سيرها عبر الفتحة أثناء تحركها العشوائي خلال غاز مستقر، فإن الإفتراضات من النظرية الحركية الجزيئية سوف تنطبق.

التطبيقات الهامة لقانون جراهام للإنتشار

التطبيق الأول :

تعيين كثافة الغازات، وأوزانها الجزيئية، فإذا سمح لغازين(A, B) بالتدفق عند نفس الظروف من درجة الحرارة، والضغط، وذلك عبر نفس الفتحة، في تجربتين منفصلتين فإن:

$$\frac{\text{معدل اندفاق الغاز A}}{\text{معدل اندفاق الغاز B}} = \sqrt{\frac{Mw_B}{Mw_A}}$$

وعادة ما تجرى التجربة بالسماح لنفس الحجم من كل غاز بأن يتدفق، عند نفس الظروف من درجة الحرارة، والضغط، وملاحظة الزمن الذي يستغرقه كل غاز في الإندفاق . وحيث أنه يمكن اعتبار الأزمنة بأنها تتناسب عكسياً مع معدلات الإندفاق فإن :

$$\sqrt{\frac{Mw_A}{Mw_B}} = \frac{t_A}{t_B}$$

حيث (t_A, t_B) الزمن الذي يستغرقه حجم معين من الغاز A, B لكي يتدفق.

وإذا عرف الوزن الجزيئي لأحد الغازين، فإنه يمكن حساب الوزن الجزيئي للغاز الآخر.

التطبيق الثاني :

ويشمل التطبيق الثاني للتدفق الغازي على الفصل الفيزيائي للغازات (فصل مخاليط الغازات عن بعضها) التي يصعب فصلها بطريقة أخرى، ومن ذلك فصل مخاليط النظائر المشعة (نظائر اليورانيوم) (يورانيوم ٢٣٥، يورانيوم ٢٣٨) لتحضير وقود الأفران الذرية نظراً لأهمية العنصر الأول وقابليته للإنشطار.

يحتوي خام اليورانيوم (الخام الأساسي يسمى بتشبلند Pitchblende) على نظير اليورانيوم $^{238}_{92}U$ بنسبة (99.28 %) وعلى نظير اليورانيوم الأهم وهو $^{235}_{92}U$ بنسبة (0.71 %). والنظير $^{238}_{92}U$ هو القابل للإنشطار النووي ويستخدم في محطات القوى النووية وفي الأسلحة النووية. ومن طرق فصل هذين النظيرين هو استخدام كميات كبيرة من غاز الفلور (F_2) للحصول على سادس فلوريد اليورانيوم UF_6. وعند السماح لغاز سادس فلوريد اليورانيوم بالإنتشار ببطء، فإنه نظراً للفرق في الوزن الجزيئي للنظيرين (الوزن الجزيئي لمركب $^{238}_{92}UF_6$ يساوي 352 بينما الوزن الجزيئي للمركب $^{235}_{92}UF_6$ هو 349) يكون معدل الإنتشار مختلفاً ويمكن فصل النظيرين بهذه الطريقة .

$$\frac{\text{rate of diffusion of } ^{235}_{92}UF_6}{\text{rate of diffusion of } ^{238}_{92}UF_6} = \sqrt{\frac{352}{349}} = 1.0043$$

أي أن معدل انتشار $^{235}_{92}UF_6$ يفوق معدل انتشار $^{238}_{92}UF_6$ بمقدار 1.0043 مرة.

وبالرغم من أن الفرق في الأوزان الجزيئية النسبية صغير (1.0043)، إلا أن تكرار عملية التدفق خلال حواجز منفذة (يقدر عددها بالآلاف) تحتوي على ثقوب صغيرة جداً، يؤدي الى جعل الخليط غنياً في حالته النهائية بالفلوريد الطيار $^{235}UF_6$ القابل للإنشطار وبالتالي يمكن الحصول على وفرة جوهرية من النظير 235 المرغوب فيه.

وتعرف النظائر Isotopes بأنها عناصر تتحد في العدد الذري وتختلف في الوزن الذري وذلك بسبب الإختلاف في عدد النيوترونات بالنواة. **أما الأيزوبارات Isobars** فهي نظائر عناصر مختلفة تتحد في الوزن الذري وتختلف في العدد الذري مثل : $^{115}_{49}Sn$ & $^{115}_{50}Sn$

التطبيق الثالث

هناك تطبيق للتدفق الغازي في مجال الطب ، حيث تستبدل مخاليط الأكسجين، والهيليوم بدلاً من الهواء العادي، وذلك للمساعدة على التخلص من الصعوبات المتعلقة بالتنفس. إذ أن المرضى يتنفسون بسهولة أكبر نظراً للمعدل الأكبر لا نتشار الهيليوم بالمقارنة بالنيتروجين الموجود في الهواء العادي.

تطبيقات حسابية على قانون جراهام للإنتشار

مثال (١٤٥)

غاز تبلغ سرعة انتشاره 1.414 مرة مقارنة بسرعة انتشار غاز SO_2 عند الظروف القياسية.

فإذا علمت : (R = 0.0821 atm L/mol. K)، (الكتل الذرية : S = 32, O = 16)

أ) احسب الوزن الجزيئي للغاز

ب) احسب كثافة الغاز

الحل

أ) حساب الوزن الجزيئي للغاز المجهول Mw_X :

باتباع قانون جراهام للإنتشار :

$$\frac{r_X}{r_{SO_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{SO_2}}{Mw_X}}$$

$$1.414 = \sqrt{\frac{(32 + 2 \times 16)}{Mw_X}}$$

$$(1.414)^2 = \left(\sqrt{\frac{64}{Mw_X}}\right)^2$$

$$2 = \frac{64}{Mw_X} \Rightarrow Mw_x = \frac{64}{2} = 32 \text{ g/mol}$$

ب) حساب كثافة الغاز بتطبيق العلاقة :

$$P\,Mw_X = d_X\,R\,T$$

$$d_X = \frac{P\,Mw_X}{RT}$$

$$d_X = \frac{(1\text{atm}) \times (32 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L atm/Kmol})\,(273\text{K})}$$

$$d_X = 1.43 \text{ g/L}$$

مثال (١٤٦)

تدفق غاز A خلال ثقب ضيق في زمن قدره 1.44 min وتحت نفس الظروف تدفق حجم مماثل من غاز الأكسجين في زمن قدره 1.8 min احسب الكثافة النسبية للغاز (A) ووزنه الجزيئي.

الحل

حيث أن زمن تسرب الغاز الأول (A) أقل من زمن تسرب الأكسجين، فإن كثافة الغاز A أقل من كثافة الأكسجين.

$$\frac{r_1}{r_2}=\frac{c_1}{c_2}=\frac{t_2}{t_1}=\sqrt{\frac{d_2}{d_1}}=\sqrt{\frac{Mw_2}{Mw_1}}$$

$$\left(\frac{t_A}{t_{O_2}}\right)^2=\left(\sqrt{\frac{Mw_A}{Mw_{O_2}}}\right)^2$$

$$\left(\frac{1.44}{1.8}\right)^2=\frac{Mw_A}{16}$$

$$\frac{2.0736}{3.24}=\frac{Mw_A}{16}$$

$$\Rightarrow Mw_A=\frac{16\times 2.0736}{3.24}=10.24 g/mol$$

مثال (١٤٧)

قارن بين كل من غازي الهيدروجين (H_2) والأكسجين (O_2) من ناحية سرعة الإنتشار؟

علماً بأن : $(MwO_2 = 32\ g/mol,\ MwH_2 = 2\ g/mol)$

الحل

$$\frac{r_{H_2}}{r_{O_2}}=\sqrt{\frac{Mw_{O_2}}{M_{H_2}}}=\sqrt{\frac{32}{2}}=\sqrt{16}=4$$

$$r_{H_2}=4\ r_{O_2}$$

أي أن الهيدروجين أسرع انتشاراً من الأكسجين أربع مرات عند نفس الظروف.

مثال (١٤٨)

احسب الوزن الجزيئي لغاز ينتشر (ينساب) بسرعة 1.14 مرة أسرع من غاز الأكسجين. (الوزن الذري للأكسجين = 16).

الحل

$$\frac{r_X}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{O_2}}{Mw_X}}$$

$$1.14 = \sqrt{\frac{32}{Mw_X}}$$

$$(1.14)^2 = \left(\sqrt{\frac{32}{Mw_X}}\right)^2 \Rightarrow 1.2996 = \frac{32}{Mw_X}$$

$$Mw_X = \frac{32}{1.2996} = 24.62 \text{ g/mol}$$

مثال (١٤٩)

قارن بين غازي ثاني أكسيد النيتروجين وأول أكسيد النيتروجين من حيث سرعة الإنتشار (الأوزان الذرية : N = 14, O = 16).

الحل

$$\frac{r_{NO}}{r_{NO_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{NO_2}}{Mw_{NO}}}$$

$$\frac{r_{NO}}{r_{NO_2}} = \sqrt{\frac{(14 + 2 \times 16)}{(14 + 16)}} = \sqrt{\frac{46}{30}} = 1.24$$

أي أن أول أكسيد النيتروجين أسرع من ثاني أكسيد النيتروجين بمقدار 1.24 مرة.

مثال (١٥٠)

لديك غازان HBr (Mw = 81) وغاز CH_4 (Mw = 16)، يتسرب غاز HBr خلال فتحة صغيرة بمعدل 4 ml/S، فما معدل تسرب CH_4 خلال الفتحة؟

الحل

$$\frac{r_{CH_4}}{r_{HBr}} = \sqrt{\frac{Mw_{HBr}}{Mw_{CH_4}}}$$

$$\frac{r_{CH_4}}{4} = \sqrt{\frac{81}{16}} = 2.25$$

$$\frac{r_{CH_4}}{4} = 2.25 \quad \Rightarrow r_{CH_4} = 2.25 \times 4 = 9 \text{ ml/s}$$

مثال (١٥١)

احسب الوزن الجزيئي لغاز إذا كان معدل انتشاره يساوي 4.69 مرة أسرع من انتشار غاز CO_2 (الكتل الذرية : $C = 12, O = 16$).

الحل

$$\frac{r_X}{r_{CO_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{CO_2}}{Mw_X}}$$

$$4.69 = \sqrt{\frac{44}{Mw_X}}$$

$$(4.69)^2 = \left(\sqrt{\frac{44}{Mw_X}}\right)^2$$

$$21.9961 = \frac{44}{Mw_X} \Rightarrow Mw_X = \frac{44}{21.9961} = 2 \text{ g/mol}$$

والغاز الذي وزنه الجزيئي (2) هو غاز الهيدروجين.

مثال (١٥٢)

إذا كان الوزن الجزيئي للغاز (A) هو ضعف الوزن الجزيئي للغاز (B) فأوجد النسبة بين معدل انتشار A الى B

الحل

$$\frac{r_A}{r_B}=\sqrt{\frac{Mw_B}{Mw_A}}=\sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{r_A}{r_B}=0.707$$

مثال (١٥٣)

يحتاج مقدار من الغاز X لأن ينتشر خلال فتحة ضيقة زمن مقداره 112.25S، والزمن اللازم لانتشار نفس المقدار من O_2 هو 84.7S، احسب الوزن الجزيئي للغاز.

(الوزن الذري للأكسجين = 16).

الحل

$$\frac{r_X}{r_{O_2}}=\sqrt{\frac{Mw_{O_2}}{Mw_X}}\Rightarrow\frac{t_X}{r_{O_2}}=\sqrt{\frac{Mw_X}{Mw_{O_2}}}$$

حيث أن السرعة تتناسب مع الزمن عكسياً، وبالتالي :

$$\frac{t_X}{r_{O_2}}=\sqrt{\frac{Mw_X}{Mw_{O_2}}}$$

$$\frac{112.5}{84.7}=\sqrt{\frac{Mw_x}{32}}$$

$$\left(\frac{112.5}{84.7}\right)^2=\left(\sqrt{\frac{Mw_x}{32}}\right)^2$$

$$\frac{12656.25}{7174.09}=\frac{Mw_X}{32}\Rightarrow Mw_X=\frac{12656.25\times 32}{7174.09}=56.45\text{ g/mol}$$

مثال (١٥٤)

في الأحوال القياسية لتر واحد من الأكسجين يزن 1.44 g، بينما لتر واحد من الهيدروجين يزن (0.09 g)، أي الغازين سينتشر أسرع؟ احسب كم مرة يكون أسرع.

الحل

نحسب أولاً الكثافة لكل غاز كما يلي :

$$d_{H_2} = \frac{m}{V} = \frac{0.09}{1} = 0.09 \text{ g/L}$$

$$d_{O_2} = \frac{m}{V} = \frac{1.44}{1} = 1.44 \text{ g/L}$$

$$\frac{r_{H_2}}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{d_{O_2}}{d_{H_2}}}$$

$$\frac{r_{H_2}}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{1.44}{0.09}} = 4$$

غاز الـ (H_2) ينتشر بسرعة أكبر من (O_2) بأربع مرات.

مثال (١٥٥)

تم تجميع (0.1 mol) من غاز مثالي فوق الماء في إناء حجمه 2.5 L، حتى بلغ الضغط 745 torr، فإذا علمت أن سرعة انتشار الغاز تساوي (93.5 %) من سرعة انتشار غاز (N_2) عند نفس الظروف فأوجد الوزن الجزيئي للغاز (N = 14).

الحل

نفرض أن سرعة انتشار الغاز (g) هي r_g ، وسرعة انتشار غاز (N_2) هي rN_2

ومن السؤال فإن :

$$r_{(g)} = 0.935\, r_{N_2}$$

$$0.935 = \frac{r_{(g)}}{r_{N_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{N_2}}{Mw_{(g)}}}$$

$$0.935 = \sqrt{\frac{Mw_{N_2}}{Mw_{(g)}}}$$

$$0.935 = \sqrt{\frac{(2 \times 14)}{Mw_{(g)}}}$$

$$(0.935)^2 = \left(\sqrt{\frac{(2 \times 14)}{Mw_{(g)}}}\right)^2$$

$$0.874225 = \frac{28}{Mw_{(g)}}$$

$$Mw_{(g)} = \frac{28}{0.874225} = 32 \text{ g/mol}$$

مثال (١٥٦)

الزمن اللازم لانتشار حجم معين من غاز مجهول من خلال فتحة صغيرة يساوي 112.2 s، الزمن اللازم لانتشار نفس الحجم من غاز الأكسجين 84.7 s، احسب الوزن الجزيئي للغاز المجهول.

الحل

بتطبيق العلاقة التالية :

$$\frac{t_{O_2}}{t_X} = \sqrt{\frac{Mw_{O_2}}{Mw_X}}$$

$$\frac{84.7\ S}{112.2\ S} = \sqrt{\frac{32}{Mw_X}}$$

$$\left(\frac{84.7\ S}{112.2\ S}\right)^2 = \left(\sqrt{\frac{32}{Mw_X}}\right)^2$$

$$0.57 = \frac{32}{Mw_X}$$

$$Mw_X = \frac{32}{0.57} = 56.14\ g/mol$$

مثال (١٥٧)

احسب كثافة غاز عند الظروف القياسية (STP) إذا انتشر حجم معلوم منه خلال جهاز في 5.00 min وإذا انتشر نفس الحجم من غاز الأكسجين عند نفس درجة الحرارة والضغط من خلال نفس الجهاز في زمن قدره 6.30 min (علماً بأن الكتلة الذرية (O = 16)

الحل

$$\frac{t_{O_2}}{t_X} = \sqrt{\frac{Mw_{O_2}}{Mw_X}}$$

$$\frac{6.30}{5} = \sqrt{\frac{32}{Mw_X}}$$

$$\left(\frac{6.30}{5}\right)^2 = \left(\sqrt{\frac{32}{Mw_X}}\right)^2$$

$$1.5876 = \frac{32}{Mw_X} \Rightarrow Mw_X = \frac{32}{1.5876} = 20.16\ g/mol$$

وبالتعويض بقيمة الوزن الجزيئي في العلاقة التالية نحصل على كثافة الغاز :

$$PMw = d_X RT$$

$$d_X = \frac{P\ Mw}{RT}$$

$$d_X = \frac{1atm \times 20.16\ g/mol}{(0.0821\ L.atm/\ K.\ mol)\times (273\ K)}$$

$$d_X = 0.899\ g/L$$

مثال (١٥٨)

تبلغ كثافة غاز النيتروجين 0.572 g/L عند درجة حرارة 25 ºC وضغط 0.500 atm ويبلغ معدل انتشار غاز النيتروجين N_2 من خلال ثقب 9.50 ml/S (الكتلة الذرية للنيتروجين = 14).

أ) ما كثافة عينة من غاز ينتشر بمعدل 6.28 ml/S من خلال نفس الثقب تحت نفس الظروف

ب) ما الوزن الجزيئي لهذا الغاز؟

الحل

أ) لحساب كثافة الغاز d_X نطبق العلاقة التالية :

$$\frac{t_{N_2}}{t_X} = \sqrt{\frac{d_{N_2}}{d_X}}$$

$$\left(\frac{9.50}{6.28}\right)^2 = \left(\sqrt{\frac{0.572}{d_X}}\right)^2$$

$$2.29 = \frac{0.572}{dx} \Rightarrow dx = \frac{0.527}{2.29} = 0.250\ g/L$$

ب) حساب الوزن الجزيئي للغاز بتطبيق العلاقة :

$$P\,Mw_x = d\,R\,T$$

$$Mw_x = \frac{d_x R\,T}{P}$$

$$Mw_x = \frac{(0.25\text{ g/L}) \times (0.0821\text{ L atm/Kmol}) \times (298\text{K})}{(0.500\text{ atm})}$$

$$Mw_x = 12.2\text{ g/mol}$$

مثال (١٥٩)

أوجد الوزن الجزيئي لغاز ينساب بسرعة 3.1 مرة أسرع من غاز F_2 (الكتلة الذرية للفلور = 9).

الحل

ج) 4 g/mol

مثال (١٦٠)

احسب الوزن الجزيئي لغاز ينساب بسرعة 0.323 أقل من سرعة انسياب غاز الهيليوم. (الوزن الذري للهيليوم = 4).

الحل

ج) 38.13 g/mol

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الثالث

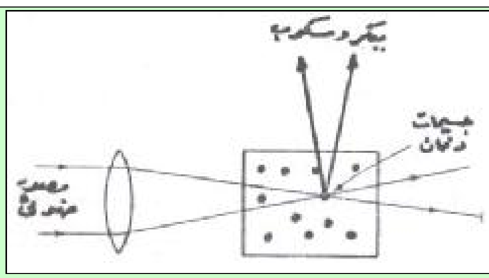
النظرية الحركية الجزيئية للغازات

الحركة البراونية

Brownian Motion

إن إحدى مظاهر السلوك الملاحظ لغاز، التي تزود بأقوى معلومة بالنسبة لطبيعة الغازات هي تلك الظاهرة المعروفة بالحركة البراونية. وهذه الحركة التي لوحظت لأول مرة بواسطة عالم النبات الأسكتلندي، روبرت براون في عام (1827) هي عبارة عن حركة متعرجة غير منتظمة لجسيمات دقيقة للغاية عندما تكون معلقة في سائل أو في غاز. ويمكن ملاحظة الحركة البروانية بتعديل بؤرة ميكروسكوب وفقاً لمدى العين (focusing) على جسيمات دخان مضاءة من الجانب. ولا يرسب الجسيم الى قاع إنائه الحاوي، ولكنه يتحرك باستمرار جيئة وذهاباً، ولا يبدي أي إشارة لبلوغه حالة الإستقرار. وكلما كان الجسيم الملاحظ معلقاً، أصغر، كلما كانت تلك الحالة الدائمة من الحركة غير المنتظمة أكثر عنفاً. وكلما كانت درجة حرارة المائع أعلى، كلما كانت حركة الجسيم المعلق أكثر قوة.

ويناقض الحركة البراونية، الفكرة عن المادة بأنها حالة ساكنة، وتقترح أن جزيئات المادة تكون الى حد ما متحركة باستمرار. ويبدو أن جسيم الدخان يصطدم بجزيئات الهواء، وبذلك فإن حركة جسيم الهواء تعكس بطريق غير مباشر الحركة تحت الميكروسكوبية لجزيئات المادة غير المرئية. وتوجد هنا حينئذ دعامة قوية للاقتراح بأن الغازات تتكون من أجزاء ضئيلة من مادة ، والتي تكون دائماً في حركة.



شكل ٩٢

النظرية الحركية الجزيئية للغازات

Molecular Kinetic Theory of Gases

الفروض ونموذج الغاز المثالي

hypothesis and Ideal Gas Model

تساعد قوانين الغازات في التنبؤ بسلوك الغازات ولكنها لا تفسر على المستوى الجزيئي التغيرات في الحجم أو الضغط أو درجة الحرارة التي تحدث عند تغير الظروف. فمثلاً، لماذا يتمدد حجم الغاز عند التسخين؟ لقد استطاع بعض الفيزيائيين من أمثال بولتزمان (Boltzmann) وماكسويل (Maxwell) أن يفسروا الخواص الفيزيائية للغازات بواسطة حركة جزيئاتها المفردة. لقد وضع عمل بولتزمان وماكسويل الأساس لنظرية الحركة الجزيئية لغازات.

لقد بينت القوانين التجريبية السابقة للغازات قابلية الغازات للإنضغاط، قابلية الغازات للإنتشار، تناسب حجم الغاز عكسياً مع ضغطه وطردياً مع درجة حرارته المطلقة. والقوانين السابقة لم تصل لتفسير مناسب لتلك الخواص، ولهذا عمل العلماء على إيجاد تفسير هذه الخواص فكانت جهود هؤلاء العلماء في نظرية سميت بالنظرية الحركية الجزيئية للغازات وهي تتألف من فروض تفسر سلوك الغازات المثالية التي تخضع لقانون الغاز المثالي.

ومن المعلوم أن جزيئات الغازات في حركة مستمرة، لأجل ذلك فلا بد أن جزيئات الغازات تمتلك طاقة حركية، وبهذا فإن النظرية الحركية تحاول أن توجد علاقة بين الطاقة الحركية للغازات ودرجة الحرارة.

وتعرف النظرية الخاصة بالجزيء المتحرك، بنظرية الحركة للمادة **وافتراضاها الأساسيان هما أن جزيئات المادة تكون في حركة، وأن الحرارة عبارة عن إظهار لهذه الحركة**. ومثل أي نظرية فإن نظرية الحركة تصور نموذجاً مقترحاً لتفسير مجموعة من الحقائق المشاهدة. ولكي يكون النموذج مفيداً، فإنه يجب تقديم بعضاً من

الإفتراضات التوضيحية بالنسبة لخصائصها. ويمكن التحقق من صحة كل فرض وإمكانية الاعتماد على النظرية ككل، من كيفية تفسير الحقائق بشكل مرض.

وفي عام (1857) نشر رودولف كلاوزيوس (Rudolf Clausius – 1822 1888) نظرية حاولت أن تشرح الملاحظات التجريبية (experimental observations) التي **لخصت قوانين : بويل، تشارلز، دالتون وأفوجادرو.**

افترضت النظرية الحركية للغازات المثالية الفروض التالية لتفسير سلوك الغازات وتحديد صفاتها :

١) يتألف الغاز من جسيمات دقيقة (دقائق) كروية تعرف بالجزيئات أو الذرات (a gas consists of small particles (atoms or molecules)) لكل منها كتلة معينة وحجم معين لا يختلفان للغاز الواحد ولكن يختلفان من غاز لآخر.

٢) تتباعد الجزيئات عن بعضها بمسافات كبيرة جداً إذا ما قورنت بحجوم الجزيئات (بحيث أن حجم الجزيئات الفعلي يكون كمية مهملة بالمقارنة الى الفراغ الموجود بين الجزيئات (الحيز الموجود بين الجزيئات أي أن $V = 0$)، ولذلك فإن أي ضغط على الغاز إنما يجعل الجزيئات تتقارب من بعضها البعض أي يقل حجمها. كما أن المسافات بين الجزيئات في حالة الغازات أكبر بكثير من المسافات بين الجزيئات في الحالتين السائلة والصلبة (المسافات بين الدقائق أقل بكثير في السوائل والمواد الصلبة). **وتفسر هذه الخاصية القابلية العالية للإنضغاط في حالة الغازات** ولذلك، فإن الغازات تكون قابلة للإنضغاط أكثر بكثير من الجزيئات في الحالتين السائلة والصلبة.

The actual volume occupied by gas molecules is extremely small compared to the volume that the gas occupies. The volume of the container is considered equal to the volume of the gas. Most of the volume of a gas is empty space, which allows gases to be easily compressed.

A gas is composed of molecules whose size is much smaller than the distances between them. This concept accounts for the ease with which gases can be compressed and for the fact that gases at ordinary temperature and pressure mix completely with each other. These facts imply that there must be much unoccupied space in gases that provides substantial room for additional molecules in a sample of gas.

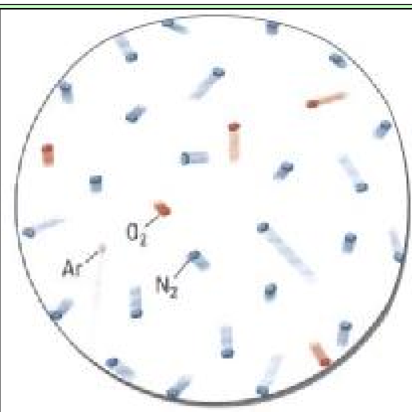
٣) بسبب المسافات الكبيرة بين جزيئات الغاز فإن قيمة التجاذب بين جزيئات الغاز في غاية الصغر ولذلك فهي مهملة.

The attractive forces between the particles of a gas can be neglected

ومن هنا فإنه لا توجد قوى تجاذب بين الجزيئات أي لا تمارس الجسيمات أي قوة على بعضها البعض (ما عدا أثناء التصادم)، بمعنى لا تتأثر الجزيئات ببعضها البعض **كما لا توجد قوى تنافر بينها، وبالتالي فإن الجزيئات مستقلة تماماً كل عن الأخرى. وبذلك فإنها تتحرك باستقلالية وتملأ أي وعاء مهما كان حجمه وشكله.**

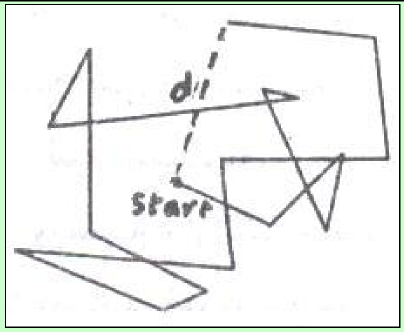
Except when gas molecules collide, forces of attraction and repulsion between them are negligible. This concept is consistent with the fact that all gases behave in the same way, regardless of the types of noncovalent interactions among their molecules.

٤) تكون جزيئات الغاز في حركة سريعة، عشوائية، في خطوط مستقيمة وبسرعات مختلفة (rapid velocities) وفي جميع الإتجاهات (in all directions) ، ويتغير اتجاه الجزيء عندما يصطدم بجزيء آخر أو بجدار الإناء.



Nanoscale view of air. This instantaneous view of a sample of air at the nanoscale shows nitrogen, oxygen, and argon in rapid, random motion.

شكل ٩٣



شكل ٩٤

Gas particles are in constant motion, moving rapidly in straight paths. When gas particles collide, they rebound and travel in new directions. When they collide with the walls of the container, they exert gas pressure. An increase in the number or force of collisions against the walls of the container cause an increase in the pressure of the gas.

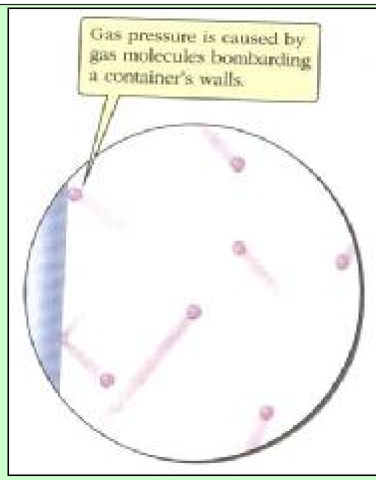
Gas molecules move randomly at various speeds and in every possible direction. This concept is consistent with the fact that gases quickly and completely fill any container in which they are placed.

٥) **تصطدم هذه الدقائق مع بعضها البعض أو مع جدران إنائها الحاوي باصطدامات تامة المرونة (Perfectly Elastic)** ، بمعنى أنها لا تؤدي الى فقدان الغاز لأي من طاقته الحركية بالرغم من أنه قد يوجد انتقال للطاقة بين شركاء التصادم. ويفسر هذا التصادم المرن بأن الجزيء عند تصادمه بجزيء آخر يفقد جزءاً من طاقته، لكنه يكتسب نفس الطاقة عندما يصطدم به جزيء آخر ولذلك فإن الطاقة الكلية للزوج من الجزيئات يبقى دون تغيير.

When collisions between molecules occur, they are elastic. The speeds of colliding molecules may change, but the total kinetic energy of two colliding molecules is the same after a collision as before the collision. That is the collision is elastic. This concept is consistent with the fact that a gas sample at constant temperature never " runs down" , with all molecules falling to the bottom of the container.

وهذا المبدأ يفسر انتشار الغاز بانتظام في جميع أنحاء الإناء الحاوي له، أي يكون الغاز متجانساً في الإناء، فهو لا يكون محتجزاً في جزء من الإناء. ويعزى ضغط غاز ما الى اصطدام دقائق الغاز بجدار الإناء الحاوي لهذا الغاز.

ويعرف متوسط المسافة التي يقطعها الجسيم بين تصادمين متتالين بمتوسط المسار الحر (Mean Free Path)، ويعتبر الزمن الذي يستغرقه التصادم ضئيلاً للغاية بالمقارنة بالزمن المستغرق بين التصادمات.



شكل ٩٥

٦) يعتبر الزمن الذي يستغرقه التصادم ضئيلاً للغاية بالمقارنة بالزمن المستغرق بين التصادمات.

٧) **عند لحظة معينة، فإنه في أي تجمع لجزيئات غاز، يوجد جزيئات مختلفة لها سرعات مختلفة، وطاقات حركة مختلفة** و**تتناسب متوسط الطاقة الحركية لكل جزيئات الغاز تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة،** أي أن زيادة درجة الحرارة تؤدي الى إكساب الدقائق طاقة حركة والتي تعتبر مقياساً لحرارة المادة، **مما يؤدي الى زيادة سرعة الجزيئات وبالتالي تؤدي الى زيادة عدد الضربات على جدار الإناء في الثانية وبالتالي الى زيادة الضغط.**

The **average kinetic energy of gas molecules is proportional to the Kelvin temperature**. Gas particles move faster as the temperature increases. At higher temperatures, gas particles hit the walls of the container with more force, which produces higher pressures.

The average kinetic energy of gas molecules is proportional to the absolute temperature. Though not part of the kinetic molecular theory, this useful concept is consistent with the fact that gas molecules escape through a tiny hole faster as the temperature increases, and with the fact that rates of chemical reactions are faster at higher temperatures.

The kinetic theory helps explain some of the characteristics of gases. For example, we can quickly smell perfume from a bottle that is opened on the other side of a room, because its particles move rapidly in all directions. They move faster at higher temperatures, and more slowly at lower temperatures.

Sometimes tires and gas-filled containers explode when temperatures are too high. From the kinetic theory, we know that gas particles move faster when heated, hit the walls of a container with more force, and cause a buildup of pressure inside a container.

ولا تخضع الغازات خضوعاً تاماً لهذه الفروض (تحيد الغازات الحقيقية عنها)، ولكن افترض غازاً وهمياً (مثالياً) يخضع لتلك الفروض عرف بالغاز المثالي Ideal Gas والغاز المثالي هو الذي يخضع للقوانين السابقة (بويل، تشارلز، أفوجادرو)، وتسلك الغازات الحقيقية سلوكاً قريباً من المثالية في الظروف العادية (**عند ضغوط أدنى من 1 atm)، ودرجات حرارة أعلى من 273 K سوف يطيع أي غاز قوانين الغاز المثالي لدرجة ملاصقة) إلا أنها تنحرف انحرافاً ملحوظاً عن السلوك المثالي عند درجات الحرارة المنخفضة والضغوط العالية لأنها بذلك تقترب من الحالة السائلة.**

ملخص لفروض النظرية الحركية للغازات

١) يتألف الغاز من جسيمات (دقائق) تسمى جزيئات، بعيدة عن بعضها، وذات حجم صغير جداً لدرجة أن الحجم الفعلي للجزيئات يكون مهملاً مقارنة بالحيز الموجود بين جزيئاتها أو مقارنة بحجم الإناء الذي توجد فيه.

A gas is composed of molecules (discrete molecules) that are separated from each other by distances far greater than their own dimensions. The molecules can be considered to be "points"; that is, they posses mass but have negligible volume.

The individual molecules are very small and are very far apart relative to their own sizes.

٢) لا يوجد قوى تجاذب (أو تنافر) بين جسيمات الغاز أو مع جدران الإناء الذي توجد به وتكون الجزيئات مستقلة تماماً عن الأخرى.

Between collisions, the molecules exert no attractive or repulsive forces on one another; instead, each molecule travels in a straight line with a constant velocity.

٣) تتحرك جسيمات الغاز بحركة سريعة، مستمرة وعشوائية في خطوط مستقيمة لا يتغير اتجاهها إلا عند اصطدامها نع بعضها أو مع جدران الإناء الحاوي. واصطدام الجزيئات ببعضها اصطدامات مرنة (elastic) ، أي لا تفقد طاقة عند تصادمها فليس هناك محصلة فقد أو اكتساب (there is no energy gain or loss) .

The gas molecules are in continuous , random, straight-line motion with varying velocities.

Gas molecules are in constant (continuous) motion in random directions, and they frequently collide with one another. Collisions among molecules are perfectly elastic. In other words, energy can be transferred from one molecule to another as a result of collision. Nevertheless, the total energy of all the molecules in a system remains the same.

٤) متوسط طاقة الحركة لجميع الجزيئات، يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة.

The average kinetic energy of the molecules is proportional to the (absolute) temperature of the gas in Kelvins. Any two gases at the same temperature will have the same average kinetic energy (The average kinetic energies of molecules of different gases are equal at a given temperature).

For instance, in samples of H_2, He, CO_2 and SO_2 at the same temperature, all the molecules have the same average kinetic energies. But the lighter molecules, H_2 and He, have much higher average velocities than do the heavier molecules, CO_2 and SO_2, at the same temperature.

The average kinetic energy of a molecule is given by :

average molecular $KE = \bar{KE}\ a\ T$

or

average molecular speed = $\bar{u} \; a \sqrt{\frac{T}{\text{molecular weight}}}$

$$\bar{KE} = \frac{1}{2} m \bar{u}^2$$

m : mass of the molecule and u is its speed.

$\bar{u}^2$: mean square speed; it is the average of the square of the speeds of all the molecules :

$$\bar{u}^2 = \frac{u_1^2 + u_2^2 + \dots\dots\dots\dots\dots + u_N^2}{N},$$

N : the number of molecules

Assumption 4 enables us to write :

$$\bar{KE} \; \alpha \; T$$

$$\frac{1}{2} m \bar{u}^2 \alpha \; T$$

$$\frac{1}{2} m \bar{u}^2 = KT$$

According to the last equation the absolute temperature of a gas is a measure of the average kinetic energy of the molecules, the higher the temperature the more energetic the molecules. (Molecular kinetic energies of gases increase with increasing temperature and decrease with decreasing temperature).

We have referred only to the average kinetic energy, in a given sample, some molecules may be moving quite rapidly while others are moving more slowly.

٥) ضغط الغاز هو نتيجة للتصادمات بين الجزيئات وجدران الوعاء الحاوي. وهو يعتمد على تكرار التصادم في وحدة المساحة وكذلك يعتمد على مدى قوة اصطدام الجزيء بالجدار.

According to the kinetic molecular theory, gas pressure is the result of collisions between molecules and the walls of their container. It depends on the frequency of collision per unit area and on how 'hard' the molecules strike the wall.

س) علل : تنتشر جزيئات الغاز في جميع أجزاء الإناء بشكل منتظم.

ج) لأن الغازات تتحرك بسرعة في خطوط مستقيمة وبطريقة عشوائية حتى تصطدم في جدار الإناء.

س) علل : تتسرب الغازات من أي ثقب مهما كان صغيراً.

ج) لأن جزيئات الغاز صغيرة جداً.

س) علل : تحتل الغازات حجماً أكبر بكثير من الحجم الذي تشغله إذا تحولت الى سائل.

ج) لأن جزيئات الغاز متباعدة عن بعضها البعض.

س) علل : يقل حجم الغاز بازدياد الضغط.

ج) وذلك لاقتراب الجزيئات من بعضها البعض.

س) علل : يزداد حجم فقاعة هواء عندما تصعد من قاع حمام سباحة الى سطحه.

ج) بسبب أنه كلما ارتفعت فقاعة الهواء يقل الضغط عليها وبذلك يزداد حجمها.

س) علل : يزداد الضغط إذا سخن غاز في إناء مغلق

ج) بسبب أن الحرارة تزيد الطاقة الحركية للجزيئات وبذلك تتحرك بسرعة أكبر وتصطدم بجدران الإناء وبالتالي يزداد الضغط لأن الضغط ينشأ من اصطدام جزيئات الغاز بجدران الإناء.

س) علل : يزداد ضغط الهواء داخل إطار السيارة بصفة ملحوظة عند القيادة بسرعة عالية.

ج) السرعة العالية تزيد من حرارة الإطار وبالتالي تزداد الطاقة الحركية لجزيئات الهواء داخل الإطار فيزداد اصطدامها بجدران الإناء بشكل أكبر وبذلك يزداد الضغط.

وقبل مناقشة كل من هذه الإفتراضات، فإنه يمكننا أن نسأل، كيف يكون النموذج مرتبطاً بالكميات الملاحظة (T, P, V). والنموذج المقبول بالنسبة لغاز، هو ذلك الذي يتكون في الأغلب من حيز خال، والذي تتحرك فيه بلايين من نقاط دقيقة تمثل جزيئات، بحركة عنيفة، متصادمة مع بعضها البعض، ومع الجدران الخاصة بالوعاء الحاوي، إذ يكون حجم غاز في الأغلب عبارة عن حيز خال، ولكنه يكون مشغولاً، بمعنى أن الجسيمات المتحركة تشغل كل المنطقة التي تتحرك فيها. والضغط، المعرف بقوة لكل وحدة مساحة، يكون ناشئاً عن الغازات، لأن الجزيئات تصطدم مع جدران الوعاء الحاوي. وينتج عن كل اصطدامة دفعه صغيرة جداً . ومجموع كل

الدفعات لكل ثانية على ($1\ cm^2$) من جدار هو عبارة عن الضغط. وتعطي درجة الحرارة مقياساً كمياً لمتوسط حركة الجزيئات.

مناقشة فروض النظرية الحركية الجزيئية للغازات

ويمكن إدراك أن أول الاقتراحات الأربع :

١) يتألف الغاز من جسيمات (دقائق) تسمى جزيئات، بعيدة عن بعضها، وذات حجم صغير جداً لدرجة أن الحجم الفعلي للجزيئات يكون مهملاً مقارنة بالحيز الموجود بين جزيئاتها أو مقارنة بحجم الإناء الذي توجد فيه.

وهذا الإقتراح يكون معقولاً، من حقيقة أن انضغاطية الغازات تكون كبيرة جداً. وتوضح الحسابات أنه في غاز الأكسجين مثلاً، عند (STP) يكون (99.96 %) من الحجم الكلي، عبارة عن حيز خال في أي لحظة. وحيث أنه يوجد (2.7×10^{19} molecules/ml) من غاز الأكسجين عند (STP) فإن المسافة بين الجزيئات تكون حوالي (3.7×10^{-7} cm) والتي هي عبارة عن (12) مرة مثل القطر الجزيئي. وعندما يضغط الأكسجين أو أي غاز آخر فإن متوسط المسافة بين الجزيئات سوف يختزل، أي ينقص الكسر من الحيز الحر.

وتتدعم صحة الإفتراض الثاني :

لا يوجد قوى تجاذب (أو تنافر) بين جسيمات الغاز أو مع جدران الإناء الذي توجد به وتكون الجزيئات مستقلة تماماً عن الأخرى.

من ملاحظة أن الغازات تتمدد تلقائياً لتشغل كل الحجم المتاح لها. ويحدث هذا السلوك حتى بالنسبة للغاز المضغوط لدرجة كبيرة، حيث تكون الجزيئات ملاصقة لبعضها البعض الى حد ما، ويجب أن تكون أي قوى بين الجزيئات هي الأعظم. ومن الجدير بالذكر أنه يجب أن لا يوجد ترابط يمكن تقديره بين جزيء غاز وجيرانه.

الإفتراض الثالث:

تتحرك جسيمات الغاز بحركة سريعة، مستمرة وعشوائية في خطوط مستقيمة لا يتغير اتجاهها إلا عند اصطدامها مع بعضها أو مع جدران الإناء الحاوي. اصطدامات الجزيئات ببعضها اصطدامات مرنة، أي لا تفقد طاقة عند تصادمها.

إن الملاحظة الخاصة بالحركة البراونية، تدل ضمناً على أن جزيئات الغاز تتحرك متفقة مع الإفتراض الثالث.

ومثل أي جسيم متحرك، فإن الجزيئات لها كمية من طاقة الحركة تساوي ($1/2mu^2$)، حيث (m) كتلة الجزيء، و u : عبارة عن سرعته. وذلك أن الجزيئات تتحرك في خطوط مستقيمة، إنما ينبع من افتراض عدم وجود قوى تجاذب. ولو أنه كان هناك قوى تجاذب بينها لأمكن للجزيئات أن تنحني عن مسارات الخط المستقيم. ونظراً لأنه يوجد جزيئات كثيرة الى حد بعيد، في عينة غاز، وبسبب أنها تتحرك سريعاً جداً (عند 0 °C تكون السرعة المتوسطة لجزيئات الأكسجين حوالي 1000 mph) فإنه يوجد تصادمات متكررة الحدوث. ومن الضروري اعتبار أن التصادمات تكون تامة المرونة، وذلك حيث أنها لا تفقد طاقة حركة عن طريق التحول الى طاقة وضع (مثلاً عند تشويه الجزيئات). وإذا لم يكن ذلك حقيقياً فإن حركة الجزيئات سوف تقف في آخر الأمر، كما أن الجزيئات سوف ترسب الى قاع الإناء الحاوي.

والافتراض الرابع :

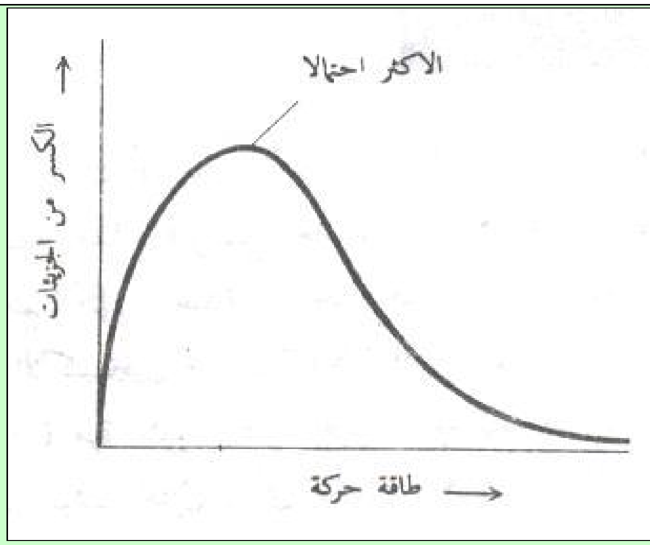
عند لحظة معينة، فإنه في أي تجمع لجزيئات غاز، يوجد جزيئات مختلفة لها سرعات مختلفة، وطاقات حركة مختلفة وتتناسب متوسط الطاقة الحركية لكل جزيئات الغاز تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة

وهذا الإفتراض له شقان :

١) أنه يوجد توزيع لطاقة الحركة.

٢) طاقة الحركة المتوسطة تتناسب مع درجة الحرارة المطلقة. ويحدث التوزيع، أو المدى للطاقات نتيجة للتصادمات الجزيئية، التي تغير باستمرار من سرعة جزيء مفرد. إذ أن جزيئاً معيناً، يمكنه أن يتحرك الى الأمام بسرعة محددة، إلى أن يرتطم بآخر، الذي يفقد إليه بعضاً من طاقة حركته، وربما فيما بعد، يلقى ارتطاماً من ثالث، ويكتسب طاقة حركة. وهذا التبادل لطاقة الحركة بين الجيران يحدث باستمرار، بحيث أن طاقة الحركة الكلية لعينة غاز هي التي تبقى كما هي، بشرط أنه طبعاً لا

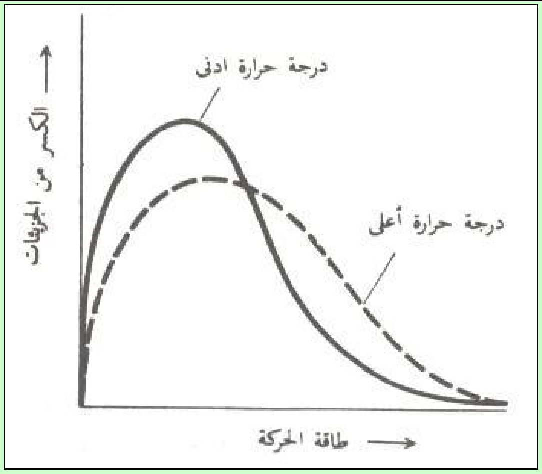
تضاف طاقة لعينة الغاز من الخارج، مثلاً بالتسخين (أو تسحب مثلاً بالتبريد). وتتركب طاقة الحركة الكلية لغاز من طاقات الحركة لجميع الجزيئات، التي يمكن أن يكون كل منهما متحركاً بسرعة مختلفة. وعند لحظة معينة، يمكن لقليل من الجزيئات، أن تقف ساكنة بدون طاقة حركة، وقد يكون لقليل طاقة حركة عالية، ويكون لمعظمها طاقة حركة قريبة من المتوسط. ويتلخص الوضع في الشكل (٩٦).



شكل ٩٦ : توزيع الطاقة في غاز

الذي يوضح التوزيع العادي لطاقات الحركة في عينة غاز. وتعبر كل نقطة على المنحنى عن أي كسر من الجزيئات تكون له قيمة معينة من طاقة الحركة.

ويمكن أن ترتفع درجة حرارة غاز بإضافة حرارة. وماذا يحدث للجزيئات عندما ترفع درجة الحرارة؟ فالحرارة التي تضاف عبارة عن صورة للطاقة، وبذلك فإنها يمكن أن تستخدم في زيادة سرعة الجزيئات، وبالتالي متوسط طاقة الحركة. ويوضح ذلك في الشكل (٩٧)



شكل ٩٧ : توزيع الطاقة في غاز عند درجة حرارة

حيث يصف الخط المتقطع الوضع عند درجة حرارة أعلى. فعند درجة الحرارة الأعلى يكون للجزيئات متوسط طاقة حركة أعلى منها عند درجة حرارة أدنى. وبذلك فإن درجة الحرارة تصلح كمقياس لمتوسط طاقة الحركة.

المعادلة الأساسية للنظرية الحركية للغازات

الصيغة الرياضية للمعادلة الأساسية للنظرية الحركية :

$$PV = \frac{1}{3}\, m\, N\, \overline{u}^2$$

$$PV = \frac{1}{3}\, m\, (nN_A)\, \overline{u}^2$$

حيث :

P : الضغط بوحدة Pa، V : الحجم بوحدة m^3، N : عدد الجزيئات، m : كتلة الجزيء الواحد بوحدة الكيلوجرام. ، $\overline{u}^2$: متوسط مربع سرعة الجزيء (m^2/s^2)

مثال (١٦١)

احسب الضغط بوحدة kPa المبذول بواسطة (2×10^{21} molecule) من غاز N_2 في وعاء حجمه (1 L) علماً بأن متوسط مربع السرعة لهذه الجزيئات هو ($244036\ m^2/s^2$). (الكتلة الذرية لـ N = 14)

الحل

نحسب أولاً كتلة ا لجزيء الواحد من غاز النيتروجين بوحدة Kg :

$$Mw_{N_2} = 2 \times 14 = 28\ g\ mol^{-1}$$

$$Mw_{N_2} = 0.028\ kg\ mol^{-1}$$

$$m = \frac{Mw_{N_2}}{N_A} = \frac{0.028\ kg\ mol^{-1}}{6.023 \times 10^{23} molecules\ mol^{-1}}$$

$$m = 4.65 \times 10^{-26}\ kg\ molecule$$

وبتطبيق المعادلة الأساسية للنظرية الحركية للغازات :

$$PV = \frac{1}{3}\ m\ N\ \bar{u}^2 \Rightarrow P = \frac{\frac{1}{3}\ m\ N\ \bar{u}^2}{V}$$

$$P = \frac{\frac{1}{3} \times \left(4.65 \times 10^{-26}\ kg\ molecule^{-1}\right) \times \left(2 \times 10^{21}\ molecule\right) \times \left(244036\ m^2 s^{-2}\right)}{\left(\frac{1\ L}{1000\ L\ m^{-3}}\right)}$$

$$P = 7565.116\ Kg / m\ s^2$$

$$P = 7565.116\ Pa$$

$$P = 7.565\ kP$$

(where $1\ Pa = 1\ Nm^{-2} = (kg\ m\ s^{-2}) \times (m^{-2}) = kg /m\ s^2$

اشتقاق المعادلة الأساسية للنظرية الحركية

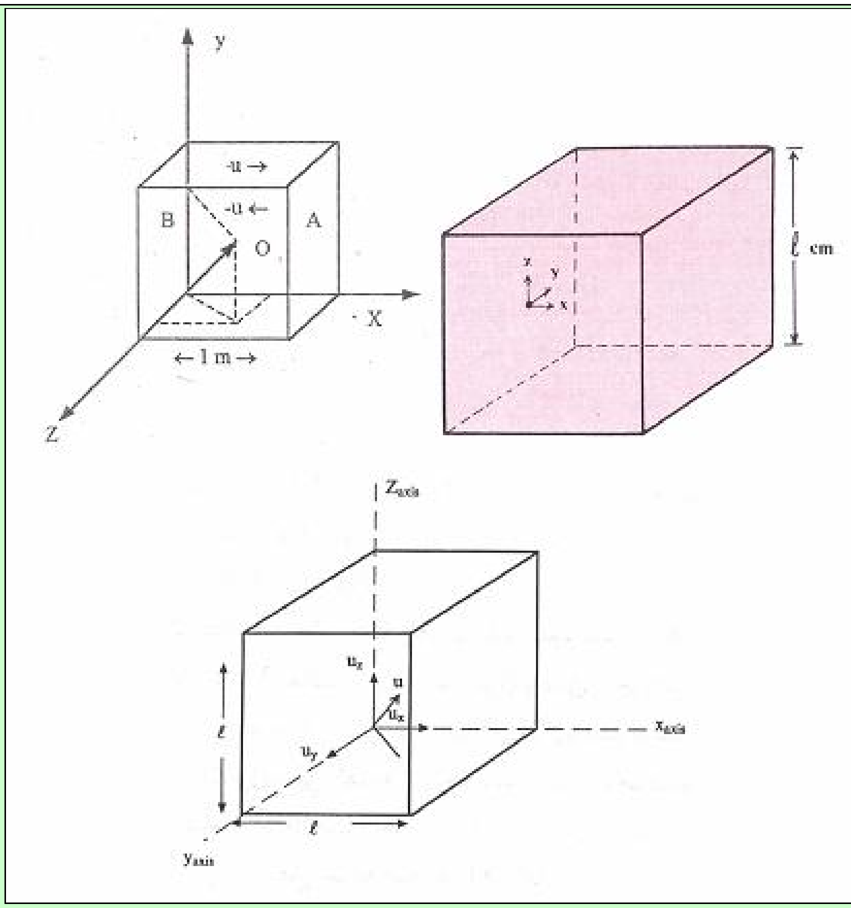
Fundamental Equation of the Kinetic Theory

المعادلة الحركية للغازات

Kinetic Equation of Gases

من الممكن بناءً على الفروض السابقة (فروض النظرية الحركية للغازات) إيجاد علاقة تربط بين ضغط الغاز المثالي (P) وكتلة الغاز (m) وسرعة الجزيئات (u).

- نفترض أن لدينا غاز محبوس في إناء مكعب الشكل طول ضلعه (L) وحجمه (L^3) ومساحة كل جدار له (L^2)



شكل ٩٨ : تحليل السرعة باتجاه محاور (X, Y, Z)

- يحتوي المكعب على عدد (N) من الجزيئات، كتلة الجزيء الواحد منها (m) وسرعته (u) عند درجة حرارة ثابتة.

- ووفقاً للنظرية الحركية للغاز فإن الجزيئات تتحرك عشوائية في جميع الإتجاهات (تتحرك في كل اتجاه)
- ولتبسيط الاشتقاق فإنه يمكن تحليل السرعة (u) للجزيئات في أي لحظة في ثلاث اتجاهات محورية (x, y, z) متعامدة على بعضها كما هو مبين بالشكل (٩٨)

وبالتالي فـ (1/3) الجزيئات أي (1/3)N يتحرك في اتجاه الإحداثي X، ومثله في اتجاه الإحداثي Y وآخر في اتجاه Z. وهذا التبسيط لا غبار عليه حيث أن سرعة كل جزيء يمكن تحليلها الى مكوناتها في اتجاه ثلاثة محاور عمودية هي : (X, Y, Z).

- ينتج ضغط الغاز على أي جدار من جدران الإناء نتيجة الإصطدامات التي تقوم بها الجزيئات على هذا الجدار، و**من المعروف أن القوة الناتجة عن كل اصطدامة يمكن حسابها من معرفتنا أن القوة عبارة عن معدل تغير كمية الحركة مع الزمن**، ومن معرفتنا لهذه المباديء يمكن أن نشتق المعادلة العامة للغاز المثالي.
- ولنرمز الى السرعات في الإتجاهات الثلاث بالرموز (u_x, u_y, u_z) ومتوسط الجذر التربيعي للسرعة $\left(\text{Root Mean Square Velocity } \overline{u}^2\right)$

$$\overline{u}^2 = \overline{u}_x^2 + \overline{u}_y^2 + \overline{u}_z^2$$

- وإذا تصورنا جزيئاً واحداً يصطدم بجدار المكعب (A) أي في اتجاه المحور (الإحداثي) (x) وبسرعة قدرها (u m/s). هذا الجزيء المتحرك في هذا الإتجاه سيصطدم بالجدار المظلل كلما قطع مسافة 2 L cm خلال مساره وذلك لأنه بعد الاصطدام لا بد أن يقطع مسافة (L) ليصل الى الجدار المقابل ثم يعود مسافة (L) ليصطدم مرة أخرى بالجدار المظلل أي يقطع مسافة 2 L ليصطدم مرة أخرى بنفس الجدار.
- فإذا كان الجزيء يتحرك بسرعة u m/s فمعنى ذلك أنه خلال ثانية واحدة يكون قد قطع مسافة u cm

وبالتالي فالزمن الذي يمر قبل أن يقوم الجزيء بعمل اصطدامة ثانية مع نفس وجه الصندوق تحدده العلاقة :

$$\text{الزمن المستغرق} = \frac{\text{المسافة الكلية المقطوعة}}{\text{سرعة الجسيم}} = \frac{2\,L}{u_x}$$

- **وبالتالي فإن عدد الإصطدامات التي سيحدثها على الجدار المظلل في الثانية الواحدة (في وحدة الزمن) يكون مساوياً للمسافة التي قطعها في الثانية الواحدة مقسوماً على المسافة التي يقطعها ليحدث الإصطدامة** (مقلوب التعبير السابق)

عدد الإصطدامات في الثانية الواحدة collisions/second $\left(\frac{u}{2L}\right)$ اصطدامة/ثانية

وبفرض أن عملية الإصطدام مرنة فإن الجزيء سوف يرتد في الإتجاه المعاكس بنفس السرعة السابقة (لأن الاصطدام مرن) مع عكس الإشارة (- u) ، وبالتالي فإن كمية تحرك الجزيء (كمية الحركة للجزيء) قبل اصطدامه بالسطح (الجدار A) في اتجاه المحور x تساوي :

الكتلة × السرعة
$$mu$$

وكمية الحركة بعد الاصطدام بالجدار = $- mu$

- إذاً **التغير في كمية التحرك للجزيء في كل اصطدامة** على السطح (A) (التغير في كمية الحركة للإصطدام الواحد) :

التغير في كمية الحركة في الإصطدامة الواحدة = $mu - (-mu) = 2\,mu \quad Kg\,m\,s^{-1}$

والآن فإن القوة التي يؤثر بها جسيم وحيد على ذلك الوجه من الصندوق يحددها معدل التغير في كمية التحرك الذي يمارسه الجسيم (القانون الثاني لنيوتن):

القوة = معدل التغير في كمية التحرك

ولهذا سيكون التغير في كمية التحرك لكل ثانية بالنسبة لجزيء واحد للسطح الواحد في الذهاب يساوي

القوة الناتجة عن اصطدام جزيء واحد بالجدار المظلل =

عدد الإصطدامات في الثانية الواحدة $\left(\frac{u}{2L}\right)$ × التغير في كمية الحركة في الإصطدامة الواحدة (2mu)

$$\text{Force} = (2\,mu)\left(\frac{u}{2L}\right) = \left(\frac{mu^2}{L}\right)\ \text{kg m s}^{-1}$$

- وعند الإياب سوف يتعرض السطح (B) المقابل بحيث يصبح التغير في كمية التحرك لكل ثانية لنفس الجزيء هو :

$$\left(-\frac{mu^2}{L}\right)$$

- وبالتالي فإن معدل التغير في كمية التحرك لكل ثانية للجزيء على السطحين المتقابلين (A. B) على طول المحور X يساوي :

$$\frac{mu^2}{L} + \frac{mu^2}{L} = \frac{2mu_x^2}{L}$$

- وبالمثل **يمكن حساب التغير في كمية التحرك** لنفس الجزيء في اتجاه المحورين الآخرين (y, z) يساوي :

$$\frac{2mu_y^2}{L},\ \frac{2mu_z^2}{L}$$

على التوالي.

- ويصبح التغير الكلي في كمية التحرك بالنسبة للأوجه الستة للمكعب هو :

$$\frac{2mu_x^2}{L} + \frac{2mu_y^2}{L} + \frac{2mu_z^2}{L} = \frac{2m}{L}\left(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2\right) = \frac{2mu^2}{L}\ \text{Newtons}$$

- وطبقاً لقانون نيوتن للحركة فإن معدل التغير في كمية التحرك يكون مساوياً للقوة المؤثرة، والقوة الناتجة عن ضربات الجزيء الواحد هي :

$$\frac{2m\,\bar{u}^2}{L} \quad \text{Newtons}$$

- والقوة الكلية الناتجة عن عدد N من الجزيئات هي :

$$\frac{2\ m\,N\,\bar{u}^2}{L}$$

- وحيث أن الضغط يعرف بأنه القوة الدافعة على وحدة المساحات:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{2\,m\,N\,\bar{u}^2}{A\,L}$$

حيث أن P الضغط ، A مساحة سطح الوجه الواحد من المكعب، وحيث أن مساحة أوجه المكعب الست هي :

$$A = 6\,L^2$$

وبالتالي :

$$P = \frac{2\,m\,N\,\bar{u}^2}{6\,L^2 \times L} = \frac{1}{3} \times \frac{m\,N\,\bar{u}^2}{L^3}$$

$$L^3 = V$$

$$P = \frac{1}{3} \times \frac{m\,N\,\bar{u}^2}{V}$$

أو

$$PV = \frac{1}{3}\,m\,N\,u^2$$

وتعرف هذه المعادلة بالمعادلة الحركية للغازات المثالية.

ويمكن كتابة التعبير الأخير لضغط الغاز بصورة بديلة، حيث (mN) هي الكتلة الكلية للغاز، (V) هي الحجم الكلي، وبذلك فإن الكثافة (d) تساوي (mN/V) وتصبح المعادلة كما يلي :

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

$$P = \frac{1}{3} d u^2$$

معادلة الطاقة الحركية للجزيئات

الصيغة الرياضية :

$$\overline{ke} = \frac{1}{2} m \bar{u}^2$$

حيث :

$\overline{ke}$: الطاقة الحركية بوحدة (J) لجزيء واحد من الغاز

m : كتلة الجزيء الواحد بوحدة الكيلوجرام (kg)

$\bar{u}^2$: متوسط مربع سرعة الجزيء بوحدة (m^2/s^2)

والطاقة الحركية لعدد (N) من الجزيئات هي :

$$KE = \frac{1}{2} m N \bar{u}^2$$

اشتقاق قوانين الغاز المثالي من المعادلة الحركية

Derivation of the Ideal Gas Laws from the Kinetic Equation

تفسير نظرية الحركة لقانون بويل من خلال النظرية الحركية للغازات

إن أهم خاصية ملفتة للنظر هي قابلية الغاز للإنضغاط. لذلك، يجب أن تكون الجزيئات التي تم تصورها في النظرية الجزيئية الحركية دقيقة جداً ومتباعدة عن بعضها في الغاز بحيث يوجد هنالك وفرة في الحيز الفارغ بينها. فبهذه الطريقة فقط يمكن أن تحشر الجزيئات مع بعضها بعضاً بهذه السهولة. فأثناء تطاير هذه الجسيمات الدقيقة، تصطدم مع بعضها وبجدران الوعاء. وكل تصادم مع الجدار يمارس دفعة ضئيلة جداً. والتأثيرات المتراكمة للأعداد الضخمة في مثل هذه التصادمات كل ثانية على كل سنتيمتر مربع في الجدار تؤدي الى ضغط الغاز.

يعتمد الضغط على عاملين :(pressure depends on two factors)

١) عدد الجزيئات التي ترتطم بالجدران في وحدة الزمن

The number of molecules striking the walls per unit time

٢) مدى قوة اصطدام الجزيئات بالجدران

how vigorously the molecules strike the walls

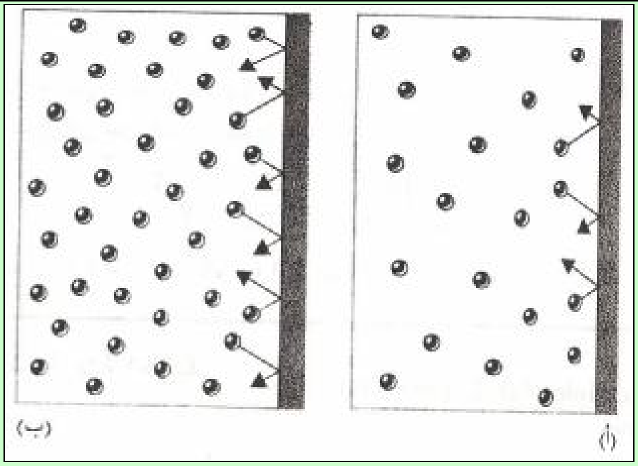
وعند درجة حرارة ثابتة ، فإن متوسط السرعة (average speed) وقوة الإصطدامات (force of the collisions) تبقى نفسها (remain the same).

ويعتمد ضغط الغاز فقط على عدد الصدمات الجزيئية (molecular collisions) لكل وحدة مساحة

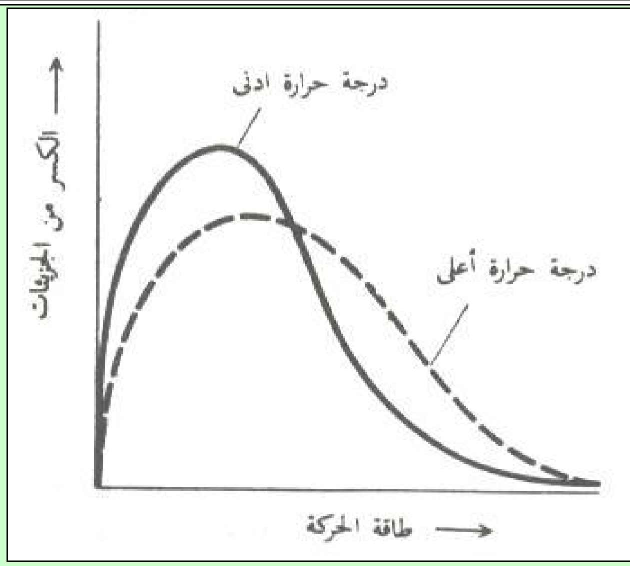
من الجدار لكل ثانية (with the walls per second)، إذا أبقيت درجة الحرارة ثابتة لكي تتحرك الجزيئات بنفس السرعة المتوسطة. وعدد الصدمات يعتمد على الكثافة (عدد الجزيئات في وحدة الحجم number of molecules per unit volume). وعند خفض حجم الغاز فإن كثافته تزيد وبالتالي يزداد معدل التصادم فيزداد الضغط. ومن هنا نشأت العلاقة العكسية بين الضغط والحجم

(as volume decreases, pressure increases and vice versa)

وبمثل هذا النموذج للغاز في ذهننا، نستطيع تفسير قانون بويل. فعندما نشطر حجم الغاز الى نصفين، فنحن نرص ضعف عدد الجزيئات في كل سنتيمتر مكعب (عندما ينقص الحجم لا يكون للجزيئات قدر كبير من حجم تتحرك فيه). كما أن هناك الآن على كل سنتيمتر مربع في الجدار جزيئات ضعف ما كان في السابق، ولذلك يجب أن يكون ضعف عدد تصادمات الجزيئات مع الجدار في كل ثانية (تصطدم الجزيئات مع الجدران بتكرار أكثر، وبذلك فإن الجدران تستقبل صدمات أكثر لكل ثانية). وهذا يعني أن الضغط يتضاعف (الضغط يكون أكبر في حجم أصغر) كما هو موضح بالشكل (٩٩).



شكل ٩٩



شكل ١٠٠ : توزيع الطاقة في غاز عند درجة حرارة

إذا كان تنصيف الحجم يضاعف الضغط، عندئذ الضغط والحجم يتناسبان عكسياً مع بعضهما بعضاً، وهذه العبارة هي قانون بويل.

إن الغاز المثالي، كما تذكر، يخضع لقانون بويل تماماً تحت كافة الظروف. وهذا يعني أنه مهما كانت الجزيئات مرصوصة بإحكام، سيكون دائماً من الممكن تنصيف حجمها بمضاعفة الضغط. والطريقة الوحيدة التي يمكن بها حدوث ذلك مرة بعد

أخرى، هي بالطبع إذا كان الغاز مكوناً من جسيمات ليس لها حجم، بحيث أن الحجم كله عبارة عن حيز فراغ. ولكن الجزيئات الحقيقية لها أحجام محددة، **وهكذا لا يمكن لأي غاز حقيقي أن يخضع لقانون بويل تماماً، خاصة تحت ضغط عال.**

إثبات قانون بويل رياضياً :

طبقاً للنظرية الحركية للجزيئات تتناسب الطاقة الحركية للجزيئات طردياً مع درجة الحرارة المطلقة للغاز أي أن :

$$\frac{1}{2} m \bar{u}^2 \ \alpha \ T \ (\text{Kelvin})$$

$$\frac{1}{2} m N \bar{u}^2 \ \alpha \ NT$$

$$\frac{1}{2} m N \ \bar{u}^2 = KT\,N ....(\times 2/3)$$

$$\frac{2}{3}\left(\frac{1}{2} m N \ \bar{u}^2\right) = \frac{2}{3} \ K\,T\,N$$

$$PV = \frac{2}{3}\left(\frac{1}{2} m N \bar{u}^2\right) = \frac{2}{3} KT\,N$$

$$PV = \frac{2}{3} K\,T\,N$$

at constant T, N

$\Rightarrow$ PV= constant

طريق إثبات أخرى :

$$T(\text{Kelvin})\ \alpha \frac{1}{2} mc^2$$

$$\Rightarrow PV = \frac{1}{3} Nmc^2$$

$$PV = \frac{2N}{3}\left(\frac{1}{2} mc^2\right)$$

$$\Rightarrow T\ \alpha \frac{1}{2} mc^2$$

$$PV\ \alpha\ NT$$

$$PV = \text{const (for fixed N and T)}$$

$$\Rightarrow PV = nRT$$

٢- تفسير نظرية الحركة لقانون تشارلز من خلال النظرية الحركية للغازات :

ينص هذا القانون بأن الحجم يزداد عند رفع درجة الحرارة بشرط إبقاء الضغط ثابتاً. ولقد رأينا للتو أن رفع درجة الحرارة يتسبب في جعل عدد أكثر من الجزيئات يصطدم بالجدار في كل ثانية (التأثير الناتج عن رفع درجة الحرارة بالنسبة لغاز هو زيادة متوسط طاقة الحركة للجزيئات)،

the average kinetic energy is directly proportional to the absolute temperature.

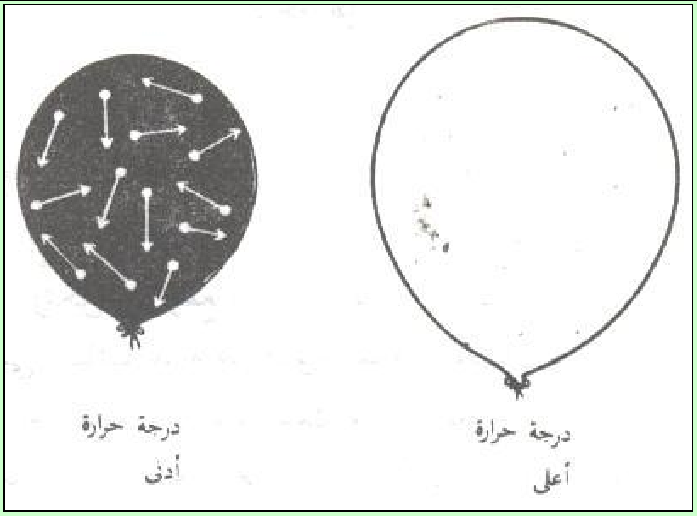
ويتسبب أيضاً في جعل قوة صدمة الجزيئات مع الجدران تزداد بسبب الزيادة في متوسط الطاقة الحركية للجزيئات، بحيث يؤدي الى معدل أكبر في تغير كمية التحرك (عندما تتحرك الجزيئات وهي مزودة بطاقة أكبر فإنها ترتطم بجدران الإناء الحاوي بتكرار أكثر وبنشاط أكثر محدثة بذلك ضغطاً أكبر، مما ينتج عنه زيادة في الضغط).

Doubling the absolute temperature of a sample of gas doubles the average kinetic energy of the gaseous molecules, and the increasing force of the collisions of molecules with the walls doubles the volume at constant pressure.

والطريقة الوحيدة للمحافظة على ثبات الضغط هو تخفيض عدد الإصطدامات في الثانية الواحدة مع كل سنتيمتر مربع من الجدار. وبالإمكان تحقيق هذا بالسماح للغاز بالتمدد فيتواجد عدد أقل من الجزيئات على كل سنتيمتر مربع من الجدار. **وبتعبير آخر، فللمحافظة على ضغط الغاز ثابتاً عندما نرفع درجة حرارته، علينا أن نسمح له بالتمدد وإشغال حجم أكبر (وهذا التمدد يكون في الجدران المرنة حيث يتمدد الغاز لكي يشغل حجماً أكبر، وبذلك يحتفظ الغاز بالضغط الإبتدائي ويستمر التمدد في حجم الوعاء حتى يعادل ضغط الغاز مع الضغط الثابت الخارجي**

The volume of gas will expand until the gas pressure is balanced by the constant external pressure.

والشكل (١٠١) يوضح أنه إذا كان الضغط على البالون ثابتاً، في حين ترفع درجة الحرارة، فإن الغاز يمدد البالون إلى حجم أكبر، ويحدث فيه تعويض من الحركة الجزيئية الأكثر نشاطاً.

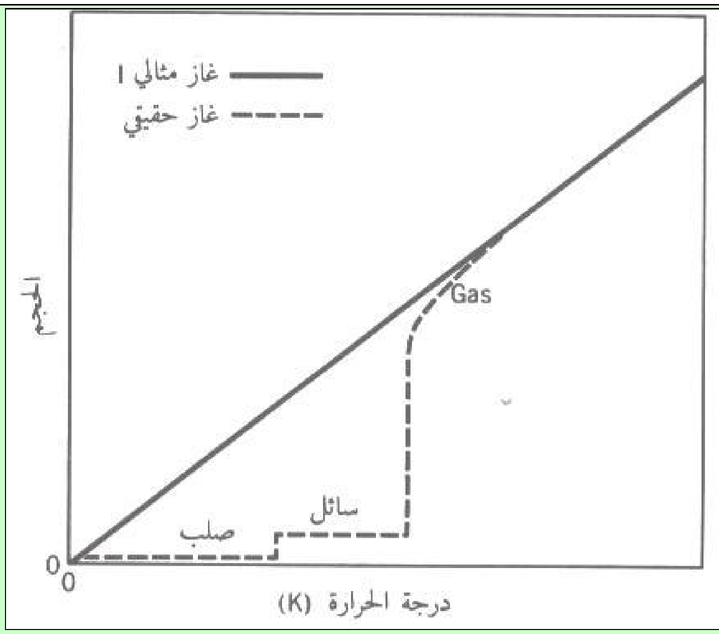


شكل ١٠١ : تفسير نظرية الحركة لقانون تشارلز

والآن، دعنا نتأمل فيما يحدث عند تبريد غاز ما. فإذا اتبعنا التعليل نفسه كما في الفقرة السابقة، فإننا نجد أنه حتى نحافظ على ثبات الضغط عندما يبرد الغاز، فإنه يجب علينا إنقاص الحجم. **فالجزيئات تتحرك ببطء أكثر فأكثر، والحيز بينها يصبح أقل تدريجياً.**

Halving the absolute temperature decreases kinetic energy to half its original value, at constant pressure, the volume decreases by half because of the reduced vigor of the collision of gaseous molecules with the container walls.

وفي آخر الأمر، تتكثف جميع الغازات الحقيقية لتكون سائلاً، عندما يتم تبريدها ، لأن قوى التجاذب بين الجزيئات تسبب في نهاية الأمر اصطدامات "لزجة" . إلا أن الغاز المثالي لا يتكثف بغض النظر عن كمية التبريد التي نقوم بها، ومن هنا فإن خاصية أخرى " لجزيئات" الغاز المثالي هي أنه ليس لديها قوى تجاذب بين جزيئية. **فالغاز المثالي إذاً مادة افتراضية ليس لجزيئاتها حجم ولا قوى تجاذب "بين جزيئية".**



شكل ١٠٢

إثبات قانون تشارلز رياضياً :

$$PV = \frac{2}{3} K\,T\,N$$

$$V = \frac{2}{3} \times \frac{K\,T\,N}{P}$$

$$\frac{V}{T} = \frac{2}{3} \times \frac{K\,N}{P}$$

at constant P, N

$$\frac{V}{T} = \text{constant}$$

٣- إثبات قانون غاي لوساك (أو آمونتونز) : $\frac{P}{T} = \text{constant}$ (قانون الضغط)

ينص هذا القانون أنه إذا أبقينا الحجم ثابتاً، يتناسب الضغط مباشرة مع درجة الحرارة المطلقة. وبعبارة أخرى، عندما تزداد درجة الحرارة، يزداد الضغط أيضاً. فكيف بمقدورنا تفسير هذا؟ بموجب النظرية الحركية، يؤدي رفع درجة الحرارة الى ازدياد متوسط الطاقة الحركية للجزيئات وهكذا تتحرك الجزيئات بسرعة أعلى (بزيادة درجة الحرارة سوف يزداد متوسط الطاقة الحركية للجزيئات مما يؤدي الى زيادة في التغير في كمية التحرك عند جدران الوعاء الحاوي ثابت الحجم، والنتيجة هي زيادة في الضغط). وهذا يعني أنها ستصطدم بالجدار عدداً أكثر من المرات وأنه عند اصطدامها بالجدار سيكون متوسط قوة الصدمة أكبر. فتؤدي هذه العوامل الى ازدياد الضغط. وعادة ما يلاحظ هذا التأثير بالنسبة لإطار السيارة حيث يكون الغاز محصوراً في حجم ثابت تقريباً. ونتيجة لظروف الإحتكاك وانثنائية المطاط، فإن الهواء داخل الإطار سوف تزداد درجة حرارته ويتعاظم الضغط.

٤- إثبات قانون أفوجادرو من خلال النظرية الحركية للغازات ::

إن الأحجام المتساوية للغاز، تحت نفس درجة الحرارة والضغط، تحتوي أعداداً متساوية من الجزيئات. وهذا هو مبدأ أفوجادرو الذي يمكن أن نعرضه بطريقة

أخرى كما يلي : **الأعداد المتساوية من جزيئات الغاز التي تشغل الحجم نفسه عند درجة الحرارة نفسها تمارس الضغط نفسه**. ويمكن تفسير هذا بالإشارة الى أن متوسط قوة الصدمة للجزيئات التي تصطدم مع مساحة معينة من الجدار تعتمد على متوسط طاقتها الحركية، وبالتالي على درجة حرارتها. **فإذا كانت درجتا حرارة عينتي غاز متماثلتين، عندئذ يجب أن يتساوى متوسط الطاقة الحركية لجزيئاتها**، وإذا كان عدد الجزيئات في وحدة الحجم متماثلاً، فعندئذ، يتبع ذلك أن ضغطيهما يجب أيضاً أن يكونا متماثلين.

إثبات قانون أفوجادرو رياضياً :

نفترض أن لدينا غازين (1, 2) متساويين في الحجم والضغط وطبقاً لفرض أفوجادرو فإنهما يحتويان على نفس العدد من الجزيئات ولإثبات ذلك فإن:

$$P_1V_1 = \frac{1}{3} m_1 N_1 \bar{u}_1^2$$

$$P_2V_2 = \frac{1}{3} m_2 N_2 \bar{u}_2^2$$

وبفرض تساوي الغازين في الضغط والحجم فإن :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

أي أن :

$$\frac{1}{3} m_1 N_1 \bar{u}_1^2 = \frac{1}{3} m_2 N_2 \bar{u}_2^2 ....(\times 3)$$

$$m_1 N_1 \bar{u}_1^2 = m_2 N_2 \bar{u}_2^2$$

وعند ثبوت درجة الحرارة للغازين، وهذا يعني أن الطاقة الحركية لكل جزيء متساوية :

$$\text{i.e.} \quad \frac{1}{2} m_1 \bar{u}_1^2 = \frac{1}{2} m_2 \bar{u}_2^2$$

وبقسمة المعادلة:

$$m_1N_1\bar{u}_1^2 = m_2N_2\bar{u}_2^2$$

على :

$$\frac{1}{2}m_1\bar{u}_1^2 = \frac{1}{2}m_2\bar{u}_2^2$$

$$\frac{\cancel{m_1}N_1\cancel{\bar{u}_1^2}}{\frac{1}{2}\cancel{m_1}\cancel{\bar{u}_1^2}} = \frac{\cancel{m_2}N_2\cancel{\bar{u}_2^2}}{\frac{1}{2}\cancel{m_2}\cancel{\bar{u}_2^2}}$$

$$2\,N_1 = 2\,N_2 \qquad \text{(divided by 2)}$$

$$N_1 = N_2$$

أي أن : "الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة عند نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة فإنها تحتوي على نفس العدد من الجزيئات N" وهذا هو فرض أفوجادرو.

ولإثبات القانون : $\frac{V}{n} = K$ الناشيء من فرض أفوجادرو فإن :

$$PV = \frac{2}{3}(KTN)$$

$$\frac{V}{N} = \frac{2}{3}\left(\frac{KT}{P}\right)$$

$$\text{at constant } P,T \Rightarrow \frac{V}{N} = \text{constant}$$

وعدد الجزيئات (N) يتناسب طردياً مع عدد المولات (n) وبالتالي فإن :

$$\frac{V}{n} = \text{constant}$$

طريقة أخرى لإثبات قانون أفوجادرو :

رأينا أن ضغط غاز يتناسب طردياً مع كل من الكثافة وحرارة الغاز. وبسبب أن كتلة الغاز تتناسب طردياً مع عدد المولات للغاز، يمكن أن نمثل الكثافة بـ (n/V).

$$P \, \alpha \, \frac{n}{V} \, T$$

For two gases 1 and 2 :

$$P_1 \alpha \frac{n_1}{V_1} T_1 = K \frac{n_1 T_1}{V_1}$$

$$P_2 \, \alpha \, \frac{n_2}{V_2} T_2 = K \, \frac{n_2 \, T_2}{V_2}$$

وعند نفس الظروف من الضغط والحجم ودرجة الحرارة $(V_1 = V_2, P_1 = P_2, T_1 = T_2)$ فإن :

$$n_1 = n_2$$

وهذا هو التعبير الرياضي لقانون أفوجادرو

(mathematical expression of Avogadro's law)

٥) إثبات قانون جراهام من خلال النظرية الحركية للغازات :

يمكن استنتاج هذا القانون مباشرة من الإفتراض في نظرية الحركة بأن متوسط طاقة حركة الجزيئات تكون ثابتة بالنسبة لدرجة حرارة معينة.

من قانون الطاقة الحركية لجزيء :

$$\overline{ke} = \frac{1}{2} m \, \bar{u}^2$$

وعندما يكون لدينا غازين (A, B) عند نفس درجة الحرارة فإن :

$$\overline{ke}_A = \frac{1}{2} m_A \, \bar{u}_A^2$$

$$\overline{ke}_B = \frac{1}{2} m_B \, \bar{u}_B^2$$

وحسب النظرية الحركية التي تنص على أن الغازات عند ثبوت درجة حرارتها فإن طاقتها الحركية الوسطى متساوية :

$$\overline{ke}_A = \overline{ke}_B$$

$$\frac{1}{2} m_A \, \overline{u}_A^2 = \frac{1}{2} m_B \, \overline{u}_B^2$$

وبترتيب المعادلة الأخيرة :

$$\frac{1}{2} m_A \, \overline{u}_A^2 = \frac{1}{2} m_B \, \overline{u}_B^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (x\, 2)$$

$$m_A \, \overline{u}_A^2 = m_B \, \overline{u}_B^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \left(x \, \frac{1}{\overline{u}_B^2 \, . \, m_A} \right)$$

$$\frac{\overline{u}_A^2}{\overline{u}_B^2} = \frac{m_B}{m_A} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \left(\sqrt{\;} \right)$$

$$\sqrt{\frac{\overline{u}_A^2}{\overline{u}_B^2}} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}$$

وحيث أن نسبة أوزان مادتين بالجرام لبعضهما يساوي نسبة الأوزان الجزيئية لنفس الغازين لبعضهما فإن :

$$\sqrt{\frac{\overline{u}_A^2}{\overline{u}_B^2}} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}$$

$$\Rightarrow \frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{Mw_B}{Mw_A}}$$

ومن العلاقة $\sqrt{\frac{\overline{u}_A^2}{\overline{u}_B^2}} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}$ نتوصل الى قانون جراهام الآخر الذي يربط معدل الإنتشار بالكثافة :

$$\sqrt{\frac{\bar{u}_A^2}{\bar{u}_B^2}} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}$$

$$\because d = \frac{m}{V} \Rightarrow m = d \times V$$

$$\sqrt{\frac{\bar{u}_A^2}{\bar{u}_B^2}} = \sqrt{\frac{V_B \times d_B}{V_A \times d_A}}$$

$$V_A = V_B$$

$$\sqrt{\frac{\bar{u}_A^2}{\bar{u}_B^2}} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}}$$

$$\Rightarrow \frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}}$$

طريق استنتاج أخرى لعلاقة جراهام :

يمكن كتابة المعادلة الحركية بالنسبة لواحد مول لغاز مثالي (A) كما يلي :

$$PV = \frac{1}{3} m N_A \bar{u}^2$$

وبما أن :

$$Mw = m N_A$$

فإن :

$$PV = \frac{1}{3} Mw \bar{u}^2$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3PV}{Mw}$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3P}{d}$$

حيث (Mw/V) الكثافة (d)، ومقلوبها (V/Mw) هو مقلوب الكثافة (1/d).

أي أن معدل الإنتشار (r) للغاز يعتمد على سرعة الجزيئات (u) بمعنى أن الغاز الذي له أعلى معدل سرعة سوف يكون له أعلى معدل انتشار وتكون :

$$r \; \alpha \; \sqrt{\frac{3P}{d}}$$

وعند ضغط ثابت فإن :

$$r \; \alpha \; \sqrt{\frac{1}{d}}$$

وهو قانون جراهام للإنتشار.

٧) إثبات قانون دالتون للضغوط الجزئية من خلال النظرية الحركية للغازات :

طبقاً لنظرية الحركة، فإنه لا يوجد قوى تجاذب (أو تنافر) ملحوظ بين الجزيئات في غاز مثالي. وفي خليط من جزيئات غاز، كل جزيء يعمل بشكل مستقل عن الجزيئات الأخرى،لذلك فإن كل جزيء يرتطم بالجدران (collide with the walls)، بنفس عدد المرات لكل ثانية، وبنفس القوة، كما لو لم يكن هناك جزيئات أخرى موجودة. والنتيجة فإن الضغط الجزئي لغاز، لا يكون متغيراً، نتيجة لوجود غازات أخرى في الإناء الحاوي.

As a result, each gas exerts a partial pressure that is independent of the presence of other gas, and the total pressure is due to the sum of all the molecule-wall collisions.

إذا لم تتجاذب أو تتنافر الجزيئات فيما بينها ، كما افترضت النظرية الحركية، فإن الضغط الذي يعمله أي نوع من الجزيئات سوف لا يتأثر بوجود نوع آخر من الجزيئات (مثل خليط من الغازات)، وبالتالي فإن الضغط الكلي يعطى بواسطة مجموع ضغوط الغازات المفردة.

إثبات قانون دالتون رياضياً :

إذا كان كل جزيء في غاز يتحرك مستقلاً عن أي من الجزيئات الأخرى، ماعدا عند لحظة التصادم، وإذا كانت التصادمات مطاطة، فإنه في خليط من غازات مختلفة، سوف تكون الطاقة الحركية الكلية لجميع الغازات المختلفة المكونة للخليط الغازي مساوية لمجموع الطاقات الحركية للغازات الفردية، أي أن :

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + \ldots$$

ولنعتبر لدينا خليطاً من غازين مثاليين، تامي الإمتزاج في وعاء حجمه V، دون حدوث تفاعل كيميائي بينهما من أي نوع :

فبالنسبة للغاز الأول يمكن أن نكتب العلاقة التالية :

$$P_1V = \frac{1}{3} N_1m_1 u_1^2$$

$$P_1V = \frac{2}{3}\left(\frac{1}{2} N_1m_1 u_1^2\right)$$

$$P_1V = \frac{2}{3}E_1$$

حيث E_1 : متوسط الطاقة الحركية .

بالنسبة للغاز الثاني نجد أن :

$$P_2V = \frac{1}{3} N_2m_2u_2^2$$

$$P_2V = \frac{2}{3}\left(\frac{1}{2} N_2m_2u_2^2\right)$$

$$P_2V = \frac{2}{3}E_2$$

وحيث أن كل جزيء يتحرك مستقلاً، فإن الضغط الذي يمارسه كل غاز على جدران الوعاء الحاوي، يمكن أن يستمد بصفة مستقلة، حيث :

$$P_1 = \frac{2\,E_1}{3V}, \quad P_2 = \frac{2\,E_2}{3\,V}$$

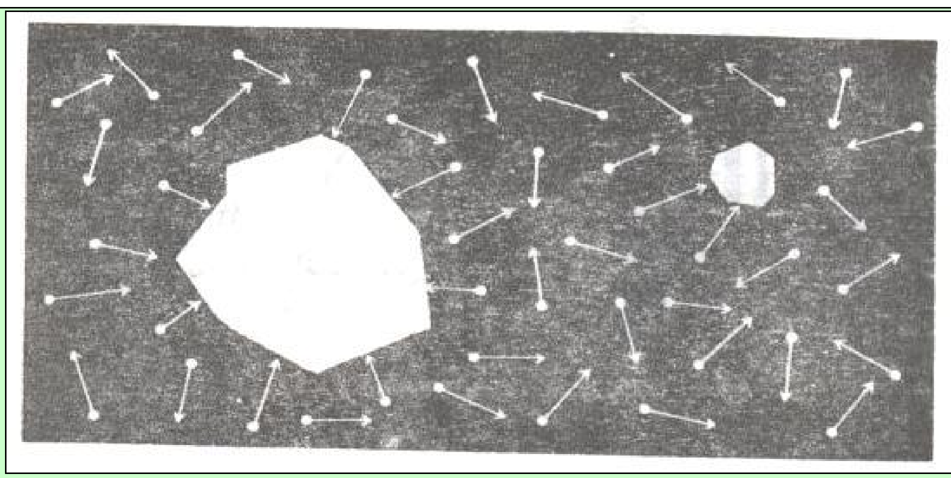
والضغط الذي تمارسه إحدى مكونات الغاز يعرف بالضغط الجزئي (Partial Pressure) . وحيث أنه لم يحدث تفاعل بين الغازين، فإنه سوف لا يحدث تغير في درجة حرارة الخليط. وبالتعويض في تعبير طاقة الخليط ($E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + \ldots\ldots$) وبضرب طرفي المعادلة في $\left(\frac{2}{3}V\right)$ نجد أن :

$$P_{total} = P_1 + P_2 + ...$$

وبذلك فإن الضغط الكلي (P_{total}) تساوي مجموع الضغوط الجزئية للغازات المكونة للخليط مهما كان عدد أنواع الغازات المكونة للخليط مادامت لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها.

٨) إثبات الحركة البراونية (Brownian Motion) من خلال النظرية الحركية للغازات

عندما يكون جسيم معلقاً في غاز، فإن جزيئات الغاز تصطدم به. وإذا كان الجسيم كبيراً جداً، فإن عدد الجزيئات القاذفة (bombarding) على أحد الجوانب، يكون تقريباً مساوياً لعدد الجزيئات القاذفة على الجانب الآخر. ولكن إذا كان الجسيم صغيراً، وبحيث أن عدد الجزيئات القاذفة في أي لحظة يكون قليلاً، فإن الإرتطامات على أحد جوانب الجسيم قد تكون غالبة، لدرجة أن الجسيم يلاقي محصلة قوة تؤدي به الى التحرك ، ويتضح ذلك في الشكل (١٠٣).



شكل ١٠٣ : تفسير نظرية الحركة للحركة البراونية

ويلاحظ قرين للحركة البراونية عندما تلقى قطعة غليظة صغيرة (chunk) من الخبز على سطح بركة يوجد بها كثير من السمك الصغير. فيندفع الخبز جيئة وذهاباً، كما لو كان مقذوفاً ببعض القوى غير المرئية، وترجع هذه القوة الخفية الى الصراع الناتج عن السمك القاضم. وكلما كانت قطعة الخبز كبيرة، كلما كانت حركتها الشاردة أقل.

الطاقة الحركية ودرجة الحرارة
Kinetic Energy and Temperature

المعادلة الأساسية للنظرية الحركية للغازات :

$$P\ V = \frac{1}{3} m\ N\ \bar{u}^2$$

حيث :

N : عدد جزيئات الغاز، (m) : كتلة الجزيء في حيز ما، $\bar{u}^2$: متوسط مربع سرعة الجزيء الواحد.

والقانون العام للغازات :

$$PV = n\ R\ T$$

ويمكن من خلال هذين :

$$P\ V = \frac{1}{3} m\ N\ \bar{u}^2$$
$$PV = n\ R\ T$$

استنتاج العلاقة بين الطاقة الحركية ودرجة الحرارة كما يلي :

$$P\,V = \frac{1}{3} m\,N\,\bar{u}^2$$

$$PV = nRT$$

$$\frac{1}{3} m\,N\,\bar{u}^2 = nRT \quad ..... \times 3$$

$$m\,N\,\bar{u}^2 = 3\,nRT..........\div n$$

$$m\left(\frac{N}{n}\right)\bar{u}^2 = 3RT..............\div 2$$

$$\frac{1}{2} m\,N_A \bar{u}^2 = \frac{3}{2} RT$$

$(N_A$: Avogadro's Number = $6.023 \times 10^{23})$

$$\frac{1}{2} m\bar{u}^2 N_A = \frac{3}{2} RT$$

$$\overline{ke}\,N_A = \frac{3}{2} RT = KE$$

(KE : Kinetic Energy for One Mole, $\overline{ke}$: Kinetic Energy for One Molecule)

$$\overline{ke} = \frac{3}{2}\left(\frac{R}{N_A}\right)T$$

$$\overline{ke} = \frac{3}{2} kT$$

(k : Boltzman's Constant $= \dfrac{8.314 \text{ J/K. mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ molecules/mol}} = 1.381 \times 10^{-23}$ J/K)

وبالتالي فإنه لحساب الطاقة الحركية لعدد n من المولات فإن :

$$KE = \frac{3}{2}\, n\,R\,T$$

$$KE = \frac{3}{2} \times (8.314) \times n \times T$$

$$KE = 12.47 \times n \times T$$

ومنه فإن الطاقة الحركية لكمية محددة من الغاز لا تعتمد على ضغطه، ولا حجمه ولا نوعه بل تعتمد فقط على درجة حرارته.

فإذا اخترنا القيمة ($8.314\ JK^{-1}mol^{-1}$) ، قيمة ثابت الغاز R، فإن إسهام الحركة الانتقالية في طاقة جزيء جرامي واحد من أي غاز مثالي عند درجة حرارة 25ºC تصبح :

$$\frac{3}{2}\,R\,T = \frac{3}{2}(8.314\ J\ K^{-1}mol^{-1}) \times (298\ K) = 3720\ J\,mol^{-1}$$

ويمكن أن يعبر عن متوسط طاقة الحركة لجزيء واحد من غاز كما يلي :

$$\overline{ke} = \frac{KE}{N_A} = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T$$

ونظراً لأن معظم دراستنا اللاحقة تتعلق بطاقات الجزيئات والذرات المنفردة فمن الأفضل أن ندخل ثابتاً جديداً يعرف بثابت بولتزمان Boltzman's Constant ويرمز له بالرمز (k) وتكون قيمته كما يلي :

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314\ J\ \not{mol}^{-1}\ K^{-1}}{6.023 \times 10^{23}\ molecules\ \not{mol}^{-1}} = 1.3804 \times 10^{-23}\ J/\ K\ .\ molecule$$

ثابت بولتزمان هو ثابت الغاز للجزيء الواحد، وبذلك تكون متوسط طاقة الحركة للجزيء الواحد تساوي :

$$\overline{ke} = \frac{3}{2}kT$$

ويكون متوسطة طاقة الحركة لجزيء ما عند درجة حرارة (25 ºC) مساوية :

$$\overline{ke} = \frac{3}{2}(1.3806 \times 10^{-23}\ J\ K^{-1}) \times (298\ K) = 6.17 \times 10^{-21}\ J$$

طريقة إثبات أخرى

$$\frac{1}{3}Nm\bar{u}^2 = nRT$$

$$\frac{1}{3}n\,N_Am\bar{u}^2 = nRT$$

$$\frac{1}{3}N_A\left(m\bar{u}^2\right) = RT$$

$$\frac{1}{3}N_A\left(2\times\frac{1}{2}m\bar{u}^2\right) = RT$$

$$\frac{2}{3}N_A\left(\frac{1}{2}m\bar{u}^2\right) = RT$$

$$\frac{2}{3}N_A\left(\text{avg KE per molecule}\right) = RT$$

$$N_A\left(\text{avg KE per molecule}\right) = \frac{2}{3}RT$$

This equation shows that the absolute temperature is directly proportional to the average molecular kinetic energy, as postulated by the kinetic molecular theory. Because there are N_{AV} molecules in a mole, so the left-hand side of this equation is equal to the total kinetic energy for a mol of molecules.

$$N_A\left(\text{avg. KE per molecule}\right) = \frac{2}{3}RT$$

$$N_A(\overline{K}e) = \frac{2}{3}RT$$

$$KE = \frac{2}{3}RT$$

KE : total kinetic energy per mole of gas

ولعدد n من مولات الغازات :

$$KE = \frac{2}{3}\,nRT$$

ومنه فإن متوسط الطاقة الحركية لجزيء من الغاز

$$N_A \ (\overline{K}e) = \frac{2}{3} RT$$

$$\overline{K}e = \frac{2}{3}\left(\frac{R}{N_{AV}}\right)T$$

$$\overline{K}e = \frac{2}{3}(k)T$$

مثال (١٦٢)

ما مقدار الطاقة الحركية عند الظروف القياسية لكل من :

أ) 0.1 mol من غاز ما ب) 1 mol من غاز ما.

الحل

نتبع العلاقة التالية :

$$KE = \frac{3}{2} \ n \ R \ T$$

$$KE_{(0.1mol)} = \frac{3}{2} \times 0.1 \times 8.314 \times 273 = 340.46 \ J$$

$$KE_{(1mol)} = \frac{3}{2} \times 1 \times 8.314 \times 273 = 3404.58 \ J$$

مثال (١٦٣)

أوجد طاقة حركة مول واحد من غاز مثالي عند (27 ºC) بوحدة kJ

الحل

$$KE = \frac{3}{2} nRT$$

$$KE = \frac{3}{2} \times 1 \text{ x } 8.314 \times (27 + 273)$$

$$KE = 3741.3 \ J$$

$$KE = 3.741 \ kJ$$

مثال (١٦٤)

أوجد طاقة حركة (0.2 mol) من غاز مثالي عند (27 ºC) بوحدة kJ

الحل

$$KE = \frac{3}{2} nRT$$

$$KE = \frac{3}{2} \times 0.2 \times 8.314 \times (27 + 273)$$

$$KE = 748.26 \text{ J}$$

$$KE = 0.75 \text{ kJ}$$

مثال (١٦٥)

أوجد الطاقة الحركية لكتلة مقدارها (14 g) من غاز (CO) عند (25 ºC) بوحدة الجول (J)، (الكتلة الذرية : C = 12, O = 16)

الحل

نوجد أولاً عدد المولات كما يلي :

$$n_{CO} = \frac{m}{Mw} = \frac{14 \text{ g}}{(12 + 16)} = 0.5$$

ثم نوجد الطاقة الحركية كما يلي :

$$KE = \frac{3}{2} nRT$$

$$KE = \frac{3}{2} \times 0.5 \times 8.314 \times (25 + 273)$$

$$KE = 1858.18 \text{ J}$$

$$KE = 1.86 \text{ kJ}$$

مثال (١٦٦)

أوجد درجة الحرارة بوحدة الكالفن (K) لكي تكون للطاقة الحركية لمول من غاز الأكسجين نصف قيمتها عند الظروف القياسية.

الحل

نكون معادلتين إحداهما في درجة حرارة T والأخرى في درجة حرارة 298 K (الحرارة في الظروف القياسية).

$$KE = \frac{3}{2} n\,R\,T \ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

$$\frac{1}{2}\,KE = \frac{3}{2} n\,R\,(273) \ldots\ldots\ldots(2)$$

وبقسمة المعادلة (٢) على المعادلة (١) نحصل على :

$$\frac{\frac{1}{2}KE}{KE} = \frac{\left(\frac{3}{2} \times (273)\,n\,R\right)}{\frac{3}{2} n\,R\,T}$$

$$\frac{1}{2} = \frac{273}{T}$$

$$T = 2 \times 273$$

$$T = 546\ K$$

مثال (١٦٧)

احسب ضغط (4 g) من غاز النيتروجين (N_2) إذا علمت أن حجمه يساوي (250 ml) وأن الطاقة الحركية (KE) لمول واحد منه تساوي 12471 J/mol

الحل

أولاً : من قانون الطاقة الحركية نوجد درجة الحرارة :

$$KE = \frac{3}{2} nRT$$

$$12471 = \frac{3}{2} \times 1 \times (8.314) \times T$$

$$T = 1000 \text{ K}$$

وبالتطبيق في قانون الغازات العام لنحسب الضغط :

$$P V = n R T$$

$$P = \frac{n R T}{V}$$

$$P = \frac{\left(\frac{4}{28}\right) \times 0.0821 \times 1000}{0.250 \text{ L}}$$

$$P = 46.91 \text{ atm}$$

السرعة الجزيئية

Molecular Speed

يجدر بنا أن نعتبر خاصية جزيئية ترتبط بطاقة الحركة وهي السرعات التي تتحرك بها الجزيئات.

المعادلة العامة للغازات :

$$PV = nRT$$

وتستنتج من النظرية الحركية كما يلي :

$$PV = \frac{1}{3} m N \bar{u}^2$$

$$PV = \frac{1}{3} m (nN_A) \bar{u}^2$$

$$PV = \frac{1}{3} n (mN_A) \bar{u}^2$$

$$PV = \frac{1}{3} n Mw \bar{u}^2$$

$$\because PV = n R T$$

$$\Rightarrow \frac{1}{3} n Mw \bar{u}^2 = n R T \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\times \frac{3}{n})$$

$$Mw \bar{u}^2 = 3 R T$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3 R T}{Mw}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\bar{u}^2} = u_{rms} = \sqrt{\frac{3 R T}{Mw}}$$

rms : root - mean - square

طريقة ثانية لإثبات العلاقة $\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 R T}{Mw}}$ من خلال النظرية الحركية للغازات

$$P V = \frac{1}{3} m N \bar{u}^2$$

$$n R T = \frac{1}{3} m N \bar{u}^2$$

for 1 mol $N = N_A$

$$RT = \frac{1}{3} m N_A \bar{u}^2$$

$$\Rightarrow m N_A = Mw$$

$$\Rightarrow R T = \frac{1}{3} Mw \bar{u}^2$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3 R T}{Mw}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 R T}{Mw}}$$

إثبات بطريقة أخرى

$$P\,V = \frac{1}{3}\,m\,N\,\bar{u}^2$$

$$n\,R\,T = \frac{1}{3} m\, nN_A \bar{u}^2$$

$$RT = \frac{1}{3} m\, N_A \bar{u}^2$$

$$\bar{u}^2 = \sqrt{\frac{3RT}{mN_A}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

طريقة ثالثة للحصول على $\sqrt{\bar{u}^2}$

يمكن الحصول على $\sqrt{\bar{u}^2}$ كما يلي :

$$KE = \left(\frac{1}{2} m\, N_A \bar{u}^2\right) = \frac{1}{2} Mw\,\bar{u}^2$$

وبالربط بين هذه النتيجة وفرض نظرية الحركة – الجزيئية الذي ينص على أن $KE = \frac{3}{2}RT$:

$$KE = \frac{3}{2}RT$$

$$\frac{1}{2} Mw\,\bar{u}^2 = \frac{3}{2}RT\,.................(\times\ 2)$$

$$Mw\,\bar{u}^2 = 3RT$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3RT}{Mw}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\bar{u}^2} = u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

السرعة $\sqrt{\overline{u}^2}$ هي الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة :

Root – Mean Square Velocity (rms)

The equation :

$$\sqrt{\overline{u}^2} = u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

shows that the (rms) speed of a gas increases with the square root of its temperature (in Kelvins). Because Mw appears in the denominator, it follows that the heavier the gas, the more slowly its molecules move.

ويتم الحصول عليها بأخذ الجذر التربيعي لمتوسط مربع جميع السرعات الجزيئية:

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + ... + u_n^2}{n}}$$

مع ملاحظة أن :

١) المعادلة :

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3\,R\,T}{Mw}}$$

تدل على أن السرعة الجزيئية تعتمد فقط على درجة الحرارة (T) وعلى طبيعة الغاز المستخدم الذي يميز بالوزن الجزيئي (Mw).

٢) لحساب $\sqrt{\overline{u}^2}$ بوحدة (m/s) يجب استخدام R بوحدة الجول، والوزن الجزيئي Mw يكون بوحدة Kg/mol وليس بوحدة g/mol والسبب هو أن قيمة (R = 8.314 J/K.mol) والجول يساوي (1 J = 1 N.m) ووحدته :

$$J = N.\,m = \frac{kg\,.\,m}{S^2} \times m = kg\,m^2\,S^{-2}$$

وبالتالي فإن :

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3\,R\,T}{Mw}}$$

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3\,R(J\,mol^{-1}\;K^{-1})\;T(K)}{Mw\;(kg\;mol^{-1})}}$$

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3\,R(kg\;m^2\;s^{-2}\;\cancel{mol}^{-1}\;\cancel{K}^{-1})\;T(\cancel{K})}{Mw\;(kg\;\cancel{mol}^{-1})}} = m\,.\,s^{-1}$$

ولتحويل السرعة من وحدة m/s الى وحدة km/h نضرب :

$$\frac{km}{h} = \frac{km \times 1000\;m/km}{h \times 3600\;s/h}$$

$$\left(\frac{km}{h} \times 3.6\right) = m\;s^{-1}$$

٣) متوسط مربع السرعة الجذري يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي للوزن الجزيئي للغاز. فلو أن (Mw) معلومة يمكن حساب متوسط الجذر التربيعي $\sqrt{\overline{u}^2}$ عند أي درجة حرارة حيث (R = 8.314 J/K.mol , Mw = Kg/mol)

ويمكن كتابة المعادلة:

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3\,R\,T}{Mw}}$$

على هذه الصورة :

$$\because\; PMw = d\,RT$$

$$\frac{P\,Mw}{d\,Mw} = \frac{d\,R\,T}{d\,Mw}$$

$$\therefore\; \frac{P}{d} = \frac{RT}{Mw}$$

$$\because\; \sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3\,R\,T}{Mw}}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3P}{d}}$$

مثال توضيحي (١٦٨)

في حالة غاز النيتروجين (N_2) ، عند درجة حرارة (25 °C) على سبيل المثال، فإن قيمة (Mw) وفقاً لنظام الوحدات العالمي (SI) تساوي 0.02802 Kg وحيث أن العلاقة التحويلية للوحدات ($1\ J = 1\ Kg\ m^2\ s^{-2}$) فتصبح السرعة المتوسطة :

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3(8.3143)\times(298)}{0.02802}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = 515\ m\ s^{-1}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = 1854\ km\ h^{-1}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = 1150\ mi\ h^{-1}$$

ويتضمن جدول (١٧) بعض قيم إضافية للسرعة المتوسطة لعدد من الغازات ذات جزيئات بسيطة. ويلاحظ أنه نظراً لأن طاقة الحركة المتوسطة عند درجة حرارة معينة لها نفس القيمة لجميع الجزيئات بغض النظر عن كتلهم **فإن الجزيئات الخفيفة لها سرعات أكبر من الجزيئات الثقيلة.**

جدول ١٧ : السرعات المتوسطة لجزيئات بعض الغازات (تساوي $(0.921\sqrt{u^2})$**)**
عند درجة حرارة (298 K) 25 °C ودرجة حرارة (1273 K) 1000 °C

Gas	25 °C		1000 °C	
	$m\ s^{-1}$	$mi\ h^{-1}$	$m\ s^{-1}$	$mi\ h^{-1}$
H_2	1770	3960	3660	8180
He	1260	2820	2600	5830
H_2O	590	1320	1220	2730
N_2	470	1060	970	2190
O_2	440	990	910	2050
CO_2	380	840	780	1740
Cl_2	300	670	620	1380
HI	220	490	450	1010
Hg	180	400	370	830

مثال (١٦٩)

احسب الجذر التربيعي لمتوسط السرعة لجزيء الهيدروجين (H_2) عند درجة الصفر المئوي، علماً بأن الكتلة الذرية للهيدروجين ($H = 1$).

الحل

$$Mw = 2 \times 10^{-3}\ \text{kg/mol}$$

$$R = 8.314\ \text{J/K.mol},\ T = 273\ \text{K}$$

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times \left(8.314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}\right) \times 273\ \text{K}}{2 \times 10^{-3}\ \text{kg mol}^{-1}}}$$

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times \left(8.314\ \text{kg m}^2\ \text{S}^{-2}\ \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}\right) \times 273\ \text{K}}{2 \times 10^{-3}\ \text{kg mol}^{-1}}}$$

$$\sqrt{\overline{u}^2} = 1.84 \times 10^3\ \text{m/S}$$

مثال (١٧٠)

احسب درجة الحرارة لغاز النيتروجين (N_2) عندما يكون الجذر التربيعي لمتوسط السرعة مساوياً لجزيء غاز الهيليوم (He) عند درجة حرارة ($27\ ^{o}C$)

علماً بأن الكتل الذرية : ($N = 14, He = 4$).

الحل

$$Mw_{He} = 4 \times 10^{-3}\ kg/mol$$

$$Mw_{N_2} = 28 \times 10^{-3}\ kg/mol$$

$$\sqrt{\bar{u}^2}_{(He)} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2}_{(He)} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}) \times 300\ K}{4 \times 10^{-3}\ kg\ mol^{-1}}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2}_{(He)} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314\ kg\ m^2\ s^{-2}\ mol^{-1}\ K^{-1}) \times 300\ K}{4 \times 10^{-3}\ kg\ mol^{-1}}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2}_{(He)} = 1367.4\ m/s$$

$$\sqrt{\bar{u}^2}_{(N_2)}\ \text{at}\ \ T\ \ K$$

$$\Rightarrow \sqrt{\bar{u}^2}_{(N_2)} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}} = 1367.4\ m/s$$

$$\left(\sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times T}{28 \times 10^{-3}}}\right)^2 = (1367.4\ m/s)^2$$

$$\frac{3 \times 8.314 \times T}{28 \times 10^{-3}} = 1869782.76$$

$$T = \frac{1869782.76 \times 28 \times 10^{-3}}{3 \times 8.314}$$

$$T = 2099\ K$$

مثال (١٧١)

احسب الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة لجزيء الهيدروجين عند درجة الصفر المئوي (R = 8.314 J/K.mol) (الكتلة الذرية للهيدروجين H = 2.016)

الحل

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{(2.016 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}}$$

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \text{ kg.m}^2 \text{ s}^{-2}\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{(2.016 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}}$$

$$\sqrt{\overline{u}^2} = 1.84 \times 10^3 \text{ m/s}$$

ولتحويل الوحدة من m/s الى km/s :

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \frac{1.84 \times 10^3 \text{ m}}{\text{s}}$$

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \frac{(1.84 \times 10^3 \text{m} / 1000 \text{ m km}^{-1})}{1\text{s} / 3600 \text{ s h}^{-1}}$$

$$\sqrt{\overline{u}^2} = 6624 \text{ km h}^{-1}$$

وباختصار لتحويل السرعة من وحدة m/s الى وحدة Km/h نضرب :

$$\text{m/s} \times 3.6$$

$$1.84 \times 10^3 \times 3.6 = 6624 \text{ km h}^{-1}$$

عند درجة الصفر المئوي تبلغ سرعة جزيء غاز H_2 (6624 Km/h) ومع ذلك فعند ملاحظة انتشار غاز في غاز آخر فإن الإنتشار لا يتم بتلك السرعة ، **ويرجع السبب في ذلك أنه بالرغم من سرعة الجزيء العالية إلا أنه يغير اتجاهه باستمرار نتيجة اصطدامه بالجزيئات الأخرى.**

مثال (١٧٢)

احسب الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة الجزيئية عند الظروف القياسية لـ (0.1 mol) من غاز الأكسجين

الحل

أ) الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة :

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw_{O_2}}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times \left(8.314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}\right) \times \left(273\ K\right)}{\left(32 \times 10^{-3}\ kg\ mol^{-1}\right)}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times \left(8.314\ kg.\ m^2\ s^{-2}\ K^{-1}\ mol^{-1}\right) \times \left(273\ K\right)}{\left(32 \times 10^{-3}\ Kg\ mol^{-1}\right)}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = 461.3\ m/s$$

ولتحويل الوحدة من m/s الى km/s :

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \frac{461.3\ m}{s}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \frac{(461.3\ m / 1000\ m\ km^{-1})}{1s / 3600\ s\ h^{-1}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = 1660.68\ km\ h^{-1}$$

أو باختصار :

$$461.3\ m\ s^{-1} \times 3.6 = 1660.68\ km\ h^{-1}$$

مثال (١٧٣)

احسب الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة لجزيئات غاز النيتروجين (N_2) عند (273 K) بوحدة Km/h

الحل

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314\ J\ K^{-1} mol^{-1}) \times (273\ K)}{(28 \times 10^{-3}\ kg\ mol)}}$$

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314\ N.\ m\ K^{-1} mol^{-1}) \times (273\ K)}{(28 \times 10^{-3}\ kg\ mol)}}$$

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314\ kg\ m^2\ s^{-2}\ K^{-1} mol^{-1}) \times (273\ K)}{(28 \times 10^{-3}\ kg\ mol)}}$$

$$\sqrt{\overline{u}^2} = 493.14\ m\ S^{-1}$$

ولتحويل وحدة السرعة من m/S الى km/h :

$$\sqrt{\overline{u}^2} = 493.14\ m\ s^{-1} \times \left(\frac{10^{-3}}{\frac{1}{3600}} \right)$$

$$\sqrt{\overline{u}^2} = 493.14\ m\ s^{-1} \times 3.6 = 1775.3\ km\ h^{-1}$$

مثال (١٧٤)

احسب الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات الجزيئية للغازات التالية:

(HBr, O_2, N_2, H_2, He) ، ما هي ملاحظاتك؟

علماً بأن الكتل الذرية (H = 1, Br = 80, O = 16, N = 16, H = 1, He = 4)

الحل

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3R\ (J\ K^{-1}mol^{-1})T(K)}{Mw\ (kg\ mol)}}$$

(where J = N. m = kg. m S^{-2}. m = kg m^2 s^{-2})

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{3R\ (kg\ m^2\ s^{-2}\ K^{-1}mol^{-1})T(K)}{Mw\ (kg\ mol^{-1})}} = m/s$$

$$\sqrt{\overline{u}^2}\,(HBr) = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 273}{80.91 \times 10^{-3}}} = 290.1\ m/s = 1044.36\ km/h$$

$$\sqrt{\overline{u}^2}\,(O_2) = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 273}{32.00 \times 10^{-3}}} = 461\ m/s = 1659.6\ km/h$$

$$\sqrt{\overline{u}^2}\,(N_2) = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 273}{28.01 \times 10^{-3}}} = 493\ m/s = 1774.8\ km/h$$

$$\sqrt{\overline{u}^2}\,(H_2) = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 273}{2.02 \times 10^{-3}}} = 1835.99\ m/s = 6609.56\ km/h$$

$$\sqrt{\overline{u}^2}\,(He) = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 273}{4.0 \times 10^{-3}}} = 1304.72\ m/s = 4696.99\ km/h$$

ويلاحظ أن الجزيئات الأثقل تكون هي الأبطأ في التحرك عند درجة الحرارة المعطاة، وأن الطاقة الحركية ترتبط مباشرة بدرجة الحرارة. وبالرغم من أن جذر متوسط مربع سرعة جزيئات النيتروجين عند (STP) قد تكون (493 ms^{-1})، إلا أن ذلك لا يعني أن جميع جزيئات النيتروجين تتحرك بهذه السرعة. والحقيقة أنه يوجد توزيع للسرعات (كما مر معنا) ابتداء من الصفر حتى قيم تزيد بمقدار يمكن إدراكه عن 493 ms^{-1}. وحيث أن جزيئات الغاز الفردية تتصادم وتتبادل الطاقة فيما بينها، فإن سرعاتها سوف تختلف. ويسري التوزيع الفعلي للسرعات عند درجات الحرارة المختلفة طبقاً لتوزيع ماكسويل – بولتزمان للسرعات. وقد استنبطت المعادلات التي أدت الى هذه المنحنيات من النظرية الحركية للغازات باستخدام براهين إحصائية واحتمالية.

إن للحسابات المستخدمة في المثال (١٧٤) علاقة مشوقة مع تركيب الغلاف الجوي للأرض. فمثلاً بخلاف كوكب المشتري (Jupiter) لا تكون هناك كميات معقولة (appreciable) من غازات مثل الهيدروجين (H_2) أو الهيليوم (He) في الغلاف الجوي. ما سبب هذه الحالة؟ وبسبب أن كوكب الأرض صغير مقارنة بكوكب المشتري فإن جاذبيتها لهذه الغازات الخفيفة تكون ضعيفة جداً. وتظهر الحسابات العادية بأن الجزيء لكي يهرب من مجال الجاذبية الأرضية يجب أن يسير بسرعة أكبر (تقريباً 11000 m/s) والتي تسمى بسرعة الهروب (escape velocity) نسبة لأن السرعة المتوسطة للهيليوم تكون أكبر من سرعة جزيئات النيتروجين أو الأكسجين فإن ذرات الهيليوم أكثر هروباً من الغلاف الجوي للأرض الى الفضاء الخارجي وبالتالي هناك قليل من ذرات الهيليوم في غلافنا الجوي. أما كوكب المشتري فإن كتلته أكبر من كتلة الأرض بحوالي (320) مرة وبالتالي فإن له مقدرة كبيرة على الإبقاء على كل الغازات خفيفة كانت أو ثقيلة في غلافه الجوي (Jupiter retains both heavy and light gases in its atmosphere).

وفي الكواكب الصغيرة (small planets) في مجموعتنا الشمسية (solar system) لا سيما تلك التي لها درجة حرارة أعلى من كوكبنا عطارد والزهرة (Mercury and Venus) فإن الهيدروجين والهيليوم محدود فيها. مركبة الفضاء مارينر ١٠ في عام ١٩٧٤م أوضحت (أظهرت)(revealed) كميات قياسية من الهيليوم (measurable amounts of helium) في الغلاف الجوي لعطارد (in the atmosphere of Mercury)، ومصدر هذا الهيليوم غير معروف. والأجسام العظيمة مثل نجومنا (Massive bodies such as stars) (بما فيها شمسنا) تتألف غالباً من الهيدروجين والهيليوم. (are mainly composed of H and He).

وبمعرفة حجم الجزيء، والسرعة التي يتحرك بها، وعدد الجزيئات الأخرى في وحدة الحجوم التي تحيط به **فإنه يمكننا حساب متوسط الممر الحر (Mean Free**

Path) وهي المسافة التي يتحركها الجزيء بين اصطدامين متتاليتين، وكذلك تردد الإصطدام (Collision Frequency).

والجزيئات مثل N_2, O_2 تسير مسافة متوسطة قدرها (1000 ºA) بين التصادمين، وهي تؤدي تقريباً ٥ بليون اصطدامة في الثانية عند STP

مثال (١٧٥)

احسب الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة لغاز النشادر NH_3 عند (25 ºC) بوحدة (m/s) (علماً بأن الكتل الذرية (N = 14, H = 1) ، (R = 8.314 J/K. .mol)

الحل

الجواب : 661.23 m/s

متوسط السرعة $(\bar{u})$

The Average Velocity

السرعة المتوسطة $\bar{u}$ للجزيئات يمكن ايجادها على هذه الصورة :

$$\bar{u} = \frac{u_1 + u_2 + ...u_n}{n}$$

حيث $u_1, u_2, ...u_n$ تمثل السرعة لجميع الجزيئات كل على حدة، (n) عدد الجزيئات الكلية للغازات.

وقيمة $\bar{u}$ كما وجدت حسابياً بواسطة **ماكسويل وبولتزمان** تساوي :

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8\,R\,T}{\pi\,Mw}}$$

$$\because \ (Mw = m\,N_A)$$

$$\Rightarrow \bar{u} = \sqrt{\frac{8\,R\,T}{\pi\,m\,N_A}}$$

$$\because \ \left(\frac{R}{N_A} = k\right)$$ k : ثابـــت بولتزمـــان

$$\Rightarrow \bar{u} = \sqrt{\frac{8\,k\,T}{\pi\,m}}$$

بينما قيمة الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة تحسب من العلاقة :

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3\,R\,T}{Mw}}$$

مع ملاحظة أن :

$$\sqrt{\bar{u}^2} \neq \bar{u}$$

لأن :

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + ... + u_n^2}{n}}$$

بينما :

$$\bar{u} = \frac{u_1 + u_2 + u_3 + ... + u_n}{n}$$

ومع ذلك فإن اختلافهما عن بعض لا يتجاوز (10 %).

العلاقة بين $\sqrt{\bar{u}^2}$, $\bar{u}$:

إن كلاً من $\sqrt{\bar{u}^2}$,$\bar{u}$ توجد علاقة بينهما كالآتي :

$$\frac{\bar{u}}{\sqrt{\bar{u}^2}} = \frac{\sqrt{\frac{8RT}{\pi Mw}}}{\sqrt{\frac{3RT}{Mw}}}$$

$$\frac{\bar{u}}{\sqrt{\bar{u}^2}} = \sqrt{\left(\frac{8RT}{\pi Mw}\right) \times \left(\frac{Mw}{3RT}\right)}$$

$$\frac{\bar{u}}{\sqrt{\bar{u}^2}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}$$

$$\frac{\bar{u}}{\sqrt{\bar{u}^2}} = 0.92$$

إذاً : متوسط السرعة = 0.921 × الجذر التربيعي لمربع متوسط السرعة.

$$\bar{u} = 0.921 \times \sqrt{\bar{u}^2}$$

جدول ١٨ : السرعات الجزيئية (الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات، السرعات المتوسطة)
لبعض الغازات عند 273 K :

السرعة المتوسطة $(\bar{u})\, m\, s^{-1}$	الجذر التربيعي لمتوسط السرعة $\left(\sqrt{\bar{u}^2}\right) m\, s^{-1}$	الغاز
1698	1845	H_2
1202	1305	He
454	493	N_2
424	461	O_2
362	393	CO_2
600	652	CH_4

توزيع السرعات الجزيئية
Distribution of Molecular Speeds
توزيع ماكسويل وبولتزمان للسرعات الجزيئية
Maxwell and Boltzman Distribution

تسمح لنا نظرية الحركة الجزيئية للغازات بفحص الحركة الجزيئية وبتفاصيل دقيقة. إفترض أن لدينا عدداً كبيراً من جزيئات الغاز في إناء. إننا نتوقع أن تكون حركة الجزيئات عشوائية بالكامل كما أنه لا يمكن التنبؤ بها. كلما ظلت درجة الحرارة ثابتة فإن متوسط طاقة الحركة ومتوسط السرعة الجزيئية سوف يظلان ثابتين مع مرور الزمن. والميزة الجديرة بالإهتمام هنا هي انتشار أو توزيع السرعات الجزيئية. فعند اللحظة المعينة ما هو عدد الجزيئات التي تتحرك بسرعة معينة؟ لقد وضع ما كسويل معادلة رياضية لحل هذه المسألة في عام 1860. هذه المعادلة تأخذ بعين الإعتبار افتراضات نظرية الحركة الجزيئية وهذه المعادلة تعتمد على التحليل الإحصائي لسلوك الجزيئات.

ومن فروض النظرية الحركية الجزيئية أن متوسط طاقة حركة الجزيئات تتناسب مع درجة حرارتها المطلقة. ويجب أن ننظر بشكل فاحص الى توزيع الطاقة الجزيئية الذي يتضمنه التعبير متوسط الطاقة الحركية Average Kinetic Energy في حالة المادة الثلاثة، تكون الجزيئات في حالة حركة مستمرة (وهذه أوضح ما تكون في الحالة الغازية)، **وبما أن هذه الجزيئات تصطدم مع بعضها البعض، فإن بعضها يفقد سرعته أو جزءاً كبيراً منها والبعض الآخر تزداد سرعته ومعظم هذه الجزيئات تكون سرعتها متوسطة.**

والحقيقة أن جزيئات الغاز لا تتحرك جميعها بنفس السرعة ذلك أنه من خلال الإصطدامات التي يحدثها الجزيء مع الجزيئات الأخرى وتبادله للطاقة خلال تلك الإصطدامات فإن اتجاه الجزيء وسرعته وطاقته تتغير باستمرار. فمثلاً، يمكن لتصادم ما أن يترك جزيئاً معيناً ، في بعض الأحيان، بدون حركة تقريباً، إلى أن

يعاني، بعد برهة، من اصطدام آخر فيرسل مرة أخرى في سبيله. ومن الممكن لجزيء آخر أن يتلقى عدة اصطدامات "خلفية" واحدة تلو الأخرى مما يؤدي الى إعطائه سرعة عالية جداً. بهذه الطريقة، تتغير سرعات الجزيئات باستمرار عبر تصادمها مع بعضها بعضاً. وفي أية لحظة، تتحرك بعض الجزيئات ببطء، وبعضها بسرعة عالية جداً، رغم أن لمعظمها سرعات تتراوح ما بين ذلك.

س) علل: تحسب سرعة الجزيئات في العادة على هيئة متوسط مربع السرعة ولا تحسب السرعة مباشرة؟
ج) لأن سرعة الجزيئات للغاز غير ثابتة، حيث تتفاوت بين سرعات منخفضة وسرعات مرتفعة حسب الظروف.
س) علل : تختلف سرعات جزيئات الغاز؟
ج) لأنه أثناء حركة الجزيئات ينتج عنه تصادمات تؤدي الى تغيير سرعة وحركة وطاقة الجزيئات باستمرار.

ومن المعادلة الأساسية للنظرية الحركية :

$$P\,V = \frac{1}{3}\,m\,N\,\overline{u}^2$$

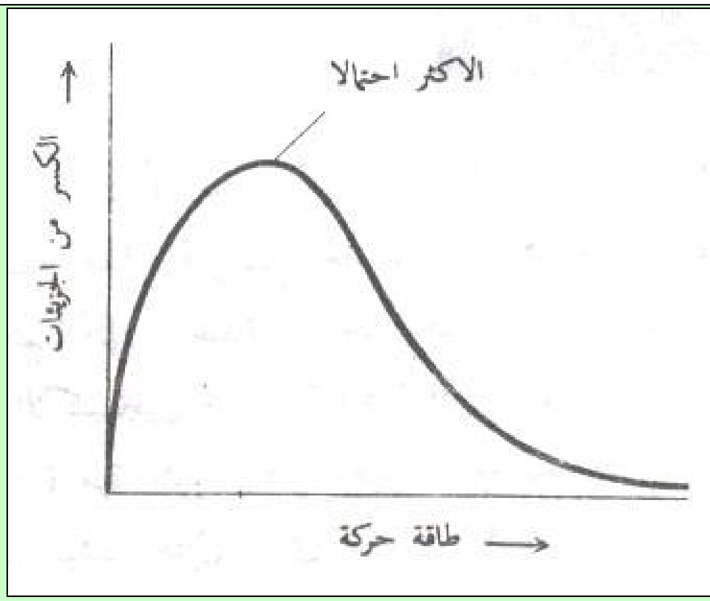
يلاحظ منه أن السرعة الجزيئية $\overline{u}^2$ ظهرت على هيئة متوسط مربع السرعة، **والسبب هو اختلاف جزيئات الغاز في السرعة عند نفس الظروف اختلافات تتراوح فيها السرعة بين سرعات منخفضة جداً الى سرعات مرتفعة جداً**، مما يدل على اتساع الإختلاف في السرعات **بحيث يمكن تقسيم جزيئات الغاز الى مجموعات كثيرة كل منها ذات سرعات متقاربة تختلف عن تلك لمجموعة أخرى، وتسمى عملية التقسيم هذه بتوزيع سرعة الجزيئات في مجموعات.** وهذا التوزيع ينطبق على الطاقة الحركية للجزيئات لأن :

$$\overline{ke} = \frac{1}{2}\,m\,\overline{u}^2$$

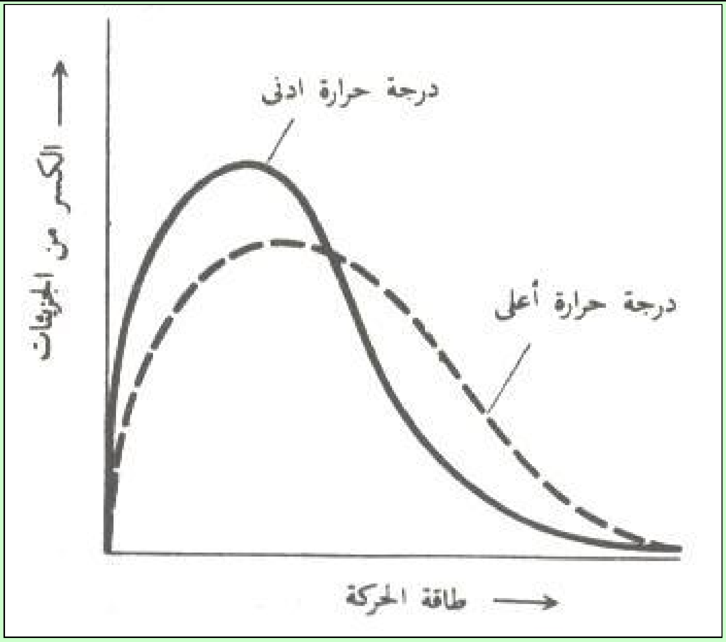
حيث $\overline{ke}$ هي الطاقة الحركية للجزيء.

ولقد استطاع العالمان **ماكسويل** (Maxwell) **وبولتزمان** (Boltzman) باستخدام نظرية الاحتمالات للتوصل الى معادلة رياضية هامة تحكم هذا التوزيع والتي بينت أن **التوزيع الفعلي للسرعات الجزيئية يعتمد على درجة الحرارة (T) والوزن الجزيئي (Mw).**

وبدون الدخول في تفاصيل اشتقاق قانون التوزيع، سنوضح النتيجة التي توصلا إليها من خلال مقارنة توزيع ماكسويل وبولتزمان للسرعات الجزيئية عند درجات حرارة مختلفة.



شكل ١٠٤ : توزيع الطاقة في غاز



شكل ١٠٥ : توزيع الطاقة في غاز عند درجة حرارة

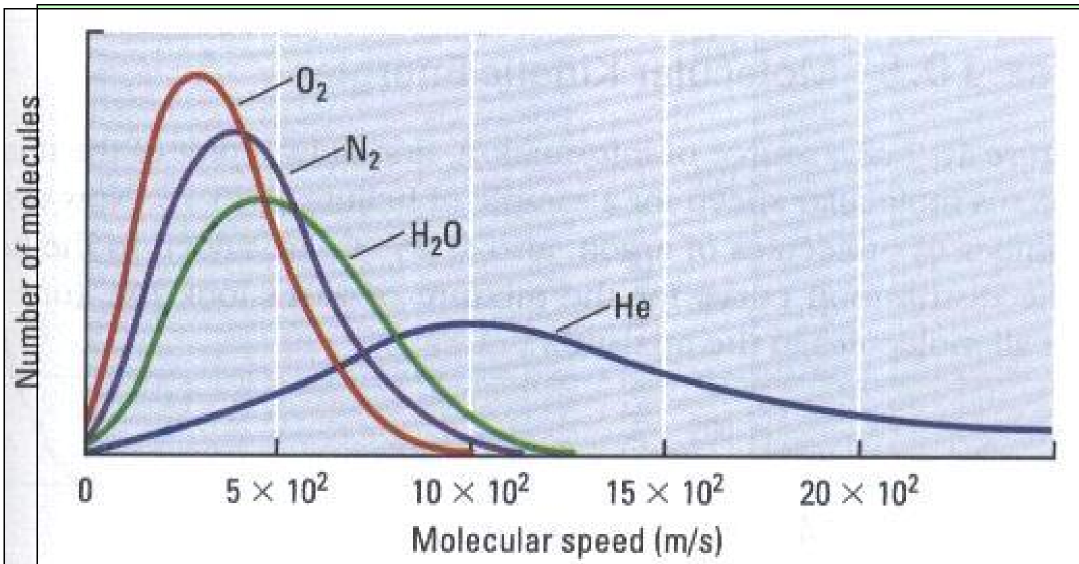


Fig. 106 : The effect of molar mass on the distribution of molecular speeds at a given temperature. On average, heavier molecules move slower than lighter ones.

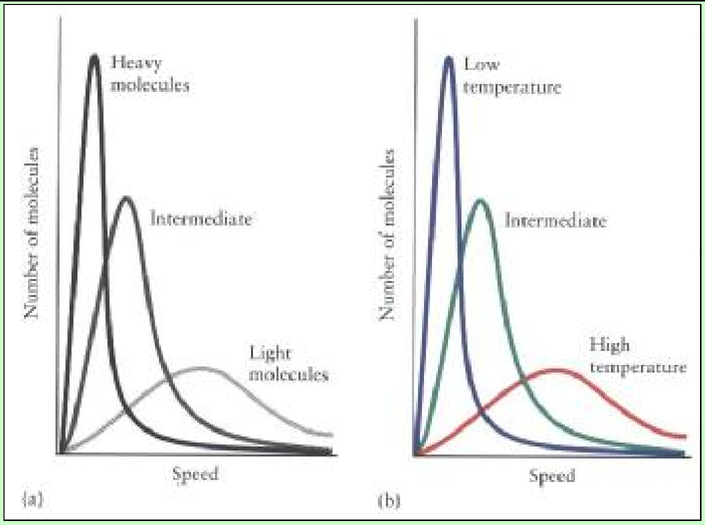


Fig. 107 :
a) The range of molecular speeds for several gases, as given by the Maxwell distribution. All the curves correspond to the same temperature. The greater the molar mass, the narrower the spread of speeds.
b) The Maxwell distribution again, but now the curves correspond to the speeds of a single substance at different temperatures. The higher the temperature, the broader the spread of speeds.

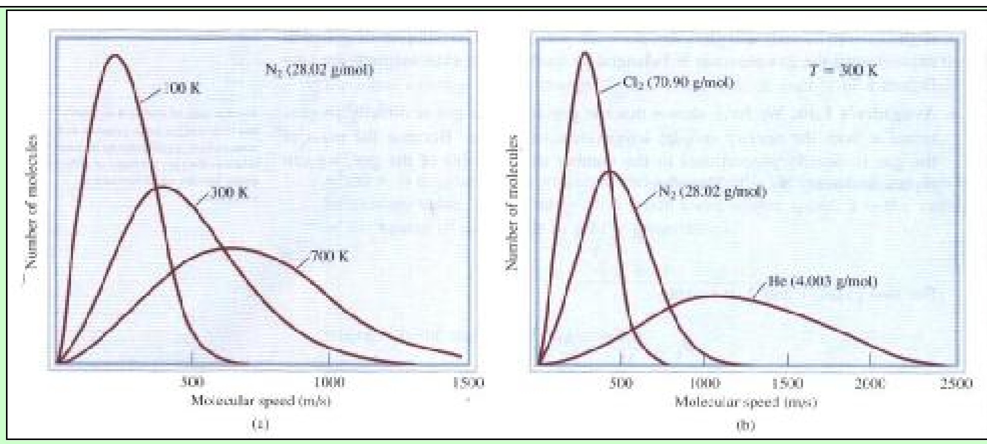


Fig. 108 :
a) The distribution of speeds for nitrogen gas at three different temperatures. At the higher temperatures, more molecules are moving at faster speeds.
(b) The distribution of speeds for three gases at 300 K. At a given temperature, the lighter molecules are moving faster, on the average.

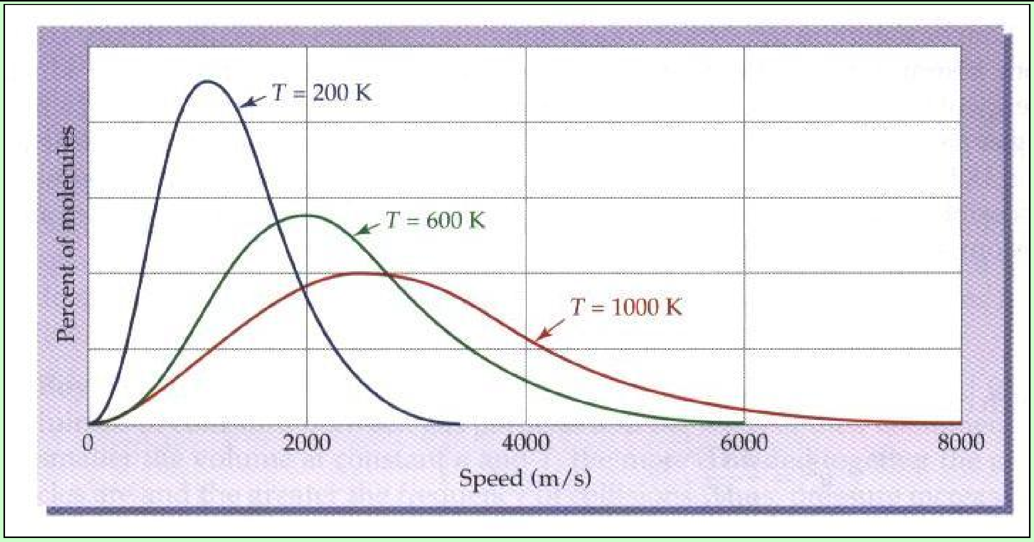


Fig. 109 : The distribution of speeds for helium atoms at different temperatures.

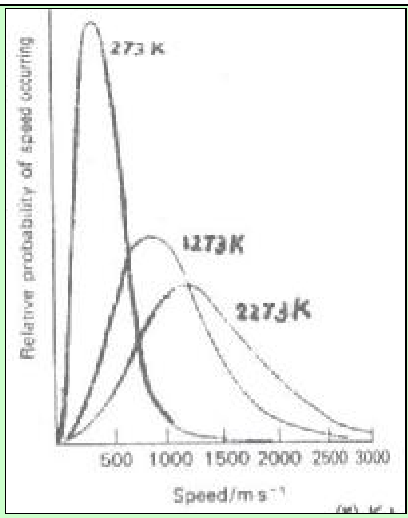


Fig. 110 : The distribution of speeds for nitrogen atoms at different temperatures.

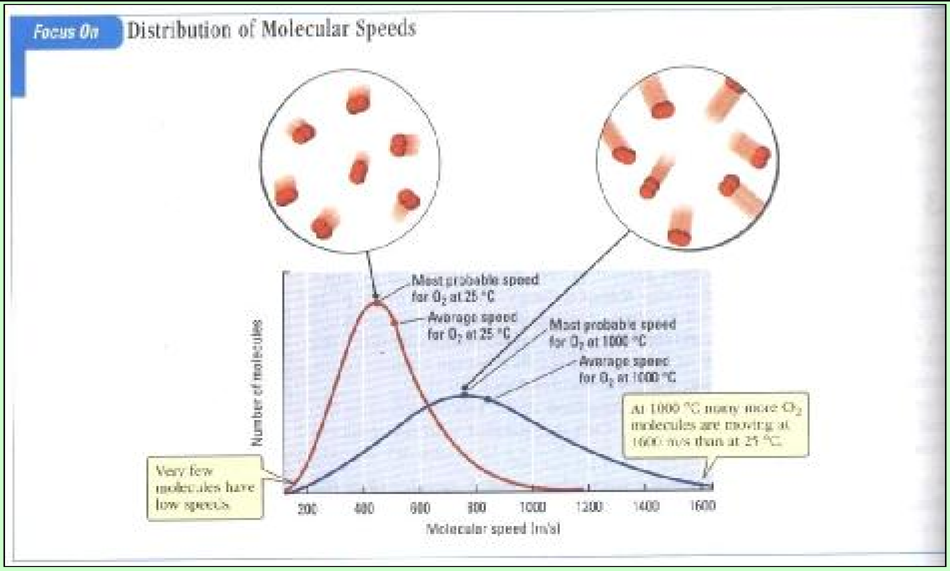


Fig. 111 : Graphs of molecular speeds (or energies) versus numbers of molecules are called Boltzmann distribution curves. They are named after Ludwig Boltzmann (1844-1906), an Australian physicist who helped develop the kinetic molecular theory of gases.

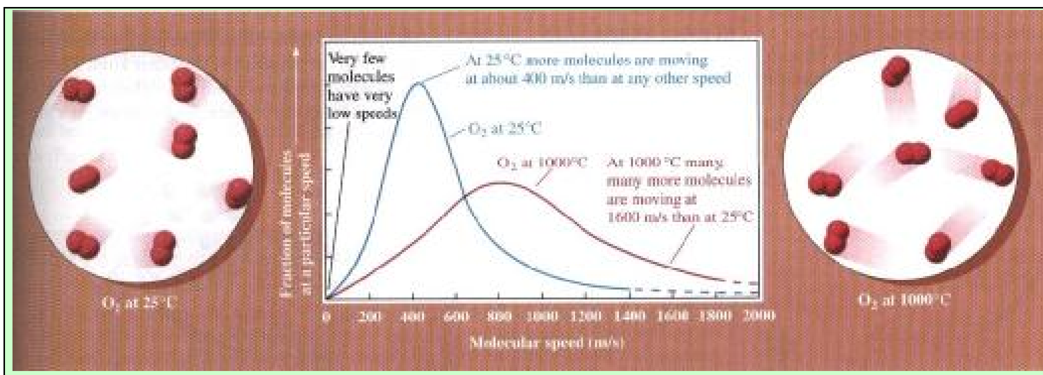
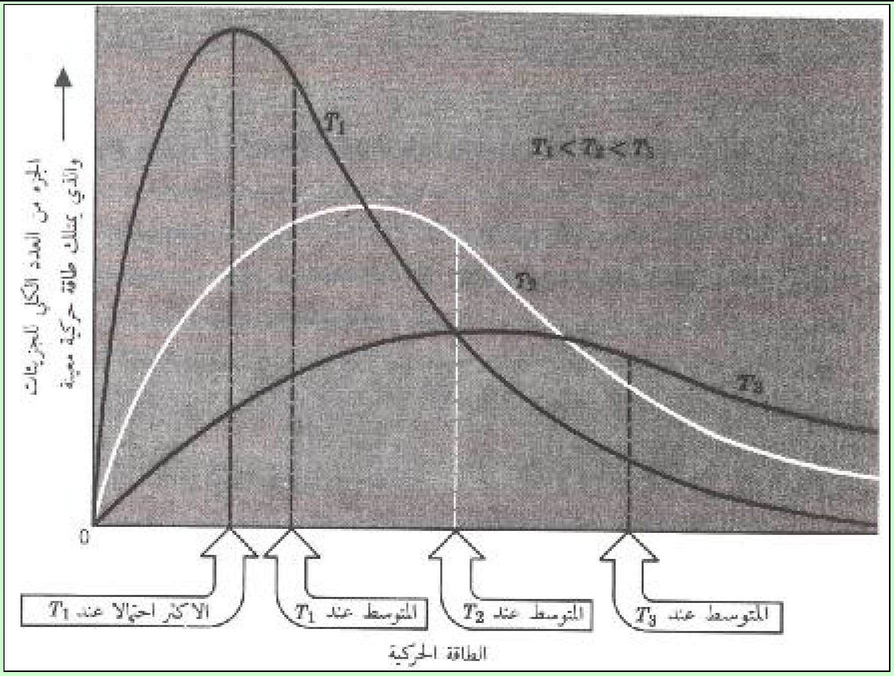


Fig. 112 : The Maxwellian distribution function for molecular speeds. This graph shows the relative numbers of O_2 molecules having a given speed at 25 °C and at 1000 °C. At 25 °C, most O_2 molecules have speeds between 200 and 600 m/s (450 – 1350 miles per hour). Some of the molecules have very high speeds, so the distribution curve never reaches the horizontal axis. The average molecular speed is higher at 1000 °C than at 25 °C.



شكل ١١٣ : توزيع الطاقات الحركية في مجموعة من الجزيئات عند ثلاث درجات حرارة مختلفة.

الأشكال (١٠٦ – ١١٣) يبين العلاقة بين السرعة (أو الطاقة الحركية) لجزيئات الغاز وعدد الجزيئات عند درجات حرارة مختلفة.

ويظهر من المنحنيات أن نسبة الجزيئات التي لا تتحرك صغيرة جداً (**احتمال أن يكون هنالك جزيئات طاقتها** الحركية تساوي صفراً هو احتمال يساوي صفراً في أية لحظة)، أما بالنسبة للسرعات الأكثر من الصفر فإن النسبة المئوية للجزيئات التي تتحرك بسرعة معينة تزيد كلما زادت السرعة وتصل هذه النسبة عند حد أقصى ثم تتناقص هذه النسبة مرة أخرى حتى تصل الى الصفر عند السرعات العالية جداً. والحد الأقصى للمنحنى (القيمة العليا على المنحنى) يمثل الطاقة الحركية للجزء الأكبر من الجزيئات (النسبة المئوية للجزيئات التي تتحرك بالسرعة الأكثر احتمالاً)، أي أن السرعة المقابلة للحد الأقصى للنسبة المئوية هي السرعة الأكثر احتمالاً (الحركية الأكثر احتمالاً (Most Probable KE)، ويرمز لها بالرمز a .

وعند رفع درجة حرارة الغاز يتجه المنحنى ناحية السرعات الأكبر (يتغير المنحنى بحيث يزداد متوسط الطاقة الحركية) ونجد أن نسبة أقل من الجزيئات تتحرك بالسرعات الأصغر ونسبة أكبر من الجزيئات تتحرك بالسرعة الأكبر، وفي المتوسط تتحرك الجزيئات بسرعة أكبر وبمعنى آخر فإن ارتفاع درجة الحرارة قد جعل الجزيئات في المتوسط تتحرك بسرعة أكبر(تتوجه الطاقة هذه نحو زيادة الطاقة الحركية وزيادة سرعة الجسيمات)، ويظهر ذلك بوضوح بالنسبة للسرعة الأكثر احتمالاً . **ويمكن توضيح معنى السرعة الأكثر احتمالاً على أساس أن عدد الجزيئات الذي يتحرك بهذه السرعة أكبر من أي عدد يتحرك بأي سرعة أخرى.**

أما متوسط الطاقة الحركية فيحدث عند قيمة أعلى من الطاقة الحركية الأكثر احتمالاً، وذلك لأن المنحنى غير متماثل.

وتقودنا العلاقة بين الطاقة الحركية ودرجة الحرارة الى مفهوم الصفر المطلق، كلما أزيلت الطاقة الحركية من الجزيئات (بواسطة التبريد) فإن هذه الجزيئات تصبح حركتها أبطأ فأبطأ، وعند توقف الجزيئات عن الحركة تصبح طاقتها الحركية صفراً، وبما أن الطاقات الحركية السالبة لا وجود لها **(لا يمكن لجسم أن يتحرك بشكل أبطأ من السكون)** ودرجة الحرارة تصبح أقل ما يمكن. وهذا ما يسمى بالصفر المطلق، وهي درجة الحرارة التي تتوقف عندها الحركة الجزيئية بأكملها، ولكن تبقى حركة الإلكترونات داخل الذرات. فبالرغم من كون الجزيئات لا حراك فيها، إلا أن الإلكترونات تستمر في "دورانها السريع" حول النوى التي ينتمي إليها.

ومن الشكل (١١٣) يمكن تسجيل الملاحظات التالية:

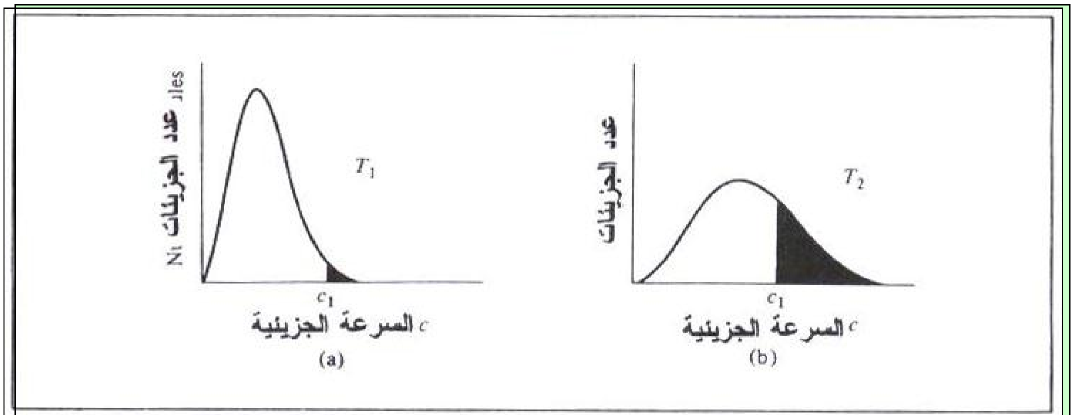
١) الاحتمالية لوجود جزيئات ذات سرعات منخفضة جداً أو عالية جداً تكون ضئيلة.

٢) سرعة أكبر عدد من الجزيئات يكون في قمة المنحنى- تسمى بالسرعة الأكثر احتمالاً – بل تختلف هذه السرعة لنفس الغاز باختلاف درجة الحرارة فتزداد قيمتها عند درجات الحرارة العالية (T_1).

٣) يزداد عدد الجزيئات ذات السرعات العالية بازدياد درجة الحرارة بسبب زيادة الطاقة الحركية للجزيئات.

مثال توضيحي لتوزيع السرعات الجزيئية :

الشكل (١١٤) يظهر منحنيين مثاليين لتوزيع سرعات ماكسويل بالنسبة لغاز النيتروجين عند درجتي حرارة مختلفتين. عند درجة الحرارة المعينة فإن منحنى التوزيع يحدثنا عن عدد الجزيئات التي تتحرك بسرعة معينة.



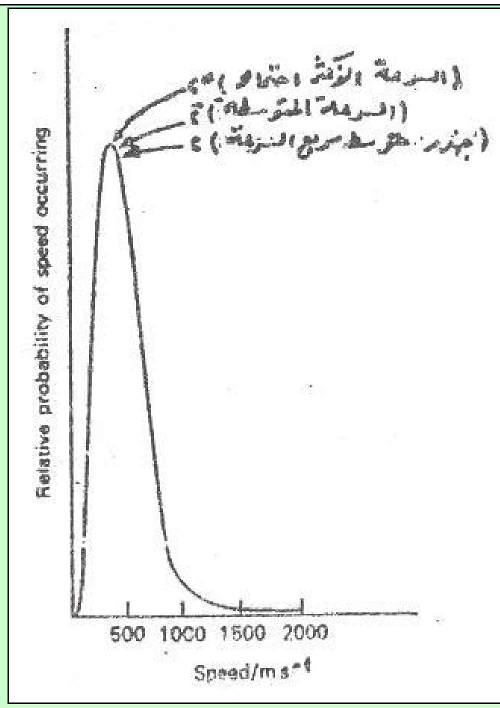
شكل ١١٤ : توزيع سرعات ماكسويل لغاز النيتروجين عند a حيث درجة الحرارة T_1، b حيث درجة الحرارة أعلى T_2. لاحظ أن المنحنى يصير مسطحاً بعض الشيء عند درجة الحرارة العالية. المساحة المظللة تمثل عدد الجزيئات التي تسير بسرعات أكبر أو تساوي سرعة معينة V_1 بحيث أن عدد الجزيئات التي تسير بسرعات كبيرة يزيد مع زيادة درجة الحرارة.

إن قمة كل منحنى تعطي أكثر السرعات احتمالية وهي سرعة أكبر عدد من الجزيئات. ونذكر هنا أن السرعة الأكثر احتمالية تكون أكبر عند درجات الحرارة العالية منها عند درجات الحرارة المنخفضة.

وإذا قارنا الجزيئين (a) و (b) في الشكل (١١٤) فإننا نلاحظ ليس فقط انتقال قمة المنحنى الى اليمين ولكن أيضاً يصير المنحنى مسطحاً الأمر الذي يعني أن العدد الأكبر من الجزيئات يسير بسرعات كبيرة.

العلاقة بين السرعة الأكثر احتمالاً (u^*) – السرعة المتوسطة ($\bar{u}$) – الجذر التربيعي لمربع متوسط السرعة ($\sqrt{\bar{u}^2}$)

السرعة الأكثر احتمالاً (The Most Probable Speed) (u^*) هي تلك السرعة التي يملكها الكسر الأعظم من الجزيئات، وبالتالي هي السرعة التي ترادف النهاية العظمى (Maximum) (شكل ١١٥).



شكل ١١٥ : توزيع السرعات ذات القيمة المحددة دون تحديد الإتجاه speeds لجزيئات النيتروجين عند 273 K

السرعة المتوسطة (Mean Speed) وهي عبارة عن المتوسط الحسابي البسيط للسرعات الفردية :

$$\left(\bar{u} = \frac{u_1 + u_2 + u_3 + u_4 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + u_N}{N} \right)$$

حيث N : عدد أفوجادرو.

والجذر التربيعي لمربع متوسط السرعة هو :

$$\left(\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + \ldots\ldots\ldots\ldots + u_N^2}{N}} \right)$$

وإذا كان منحنى التوزيع متماثلاً لكانت السرعة الأكثر احتمالاً (u^*) مساوية للسرعة المتوسطة $(\overline{u})$، ولكن نظراً لأن المنحنى يكون امتداده للخارج أكبر عند سرعات عالية، فإن السرعة المتوسطة تكون أكبر من السرعة الأكثر احتمالاً $(\overline{u} > u^*)$.

ومهما كان شكل المنحنى فإن الصحيح دائماً، هو أن قيمة الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة $(\sqrt{\overline{u}})$ سوف تكون أكبر من السرعة المتوسطة $(\overline{u})$. ويمكن رياضياً توضيح أنه بالنسبة لعدد كبير من الجزيئات تكون النسب بين هذه السرعات كما يلي :

$$u^* : \overline{u} : \sqrt{\overline{u}^2} : \quad 1 : 1.128 : 1.225$$

وبالتالي فإن :

$$u^* \approx 0.8 \sqrt{\overline{u}^2}$$
$$\overline{u} \approx 0.9 \sqrt{\overline{u}^2}$$

ومن المتوقع أن يؤثر التغير في درجة الحرارة على منحنى توزيع السرعات الجزيئية. والشكل (١١٠) يوضح منحنيات التوزيع لغاز النيتروجين عند درجات حرارة (273, 1273, 2273 K) . ومن المهم الإشارة الى أن الزيادة في سرعات الجزيئات عند رفع درجات الحرارة، لا تحدث بالتناسب، وإذا كان ذلك يحدث بالتناسب، لكنا قد رأينا أن المنحنيات – بتتابع درجات الحرارة – سوف تزاح ببساطة نحو اليمين على طول المحور.

ولكن الذي يحدث هو التوزيع الفعلي، أو هي السرعات الجزيئية التي تتغير بتغير درجات الحرارة، بحيث أنه عند درجات الحرارة الأعلى تكون السرعة أكبر. ويعتبر ذلك سمة هامة لسلوك الجزيئات في الغازات،

والجدول (١٩) يوضح قيم $\left(u^*, \bar{u}, \sqrt{\bar{u}^2}\right)$ لغاز النيتروجين عند درجات حرارة ثلاث ترادف المنحنى بالشكل(١١٠)

جدول ١٩ : السرعات الجزيئية لغاز النيتروجين (N_2) عند درجات حرارية مختلفة

K	السرعة المتوسطة $(\bar{u})$ m s^{-1}	الجذر التربيعي لمتوسط السرعة $\left(\sqrt{\bar{u}^2}\right)$ m s^{-1}	السرعة الأكثر احتمالاً (u^*) m s^{-1}
273	**454**	**493**	**394.4**
1273	**981**	**1066**	**870**
2273	**1311**	**1424**	**1162**

الفصل الخامس

حيود الغازات الحقيقية عن قوانين الغاز المثالي

قوى التجاذب

Attractive Forces

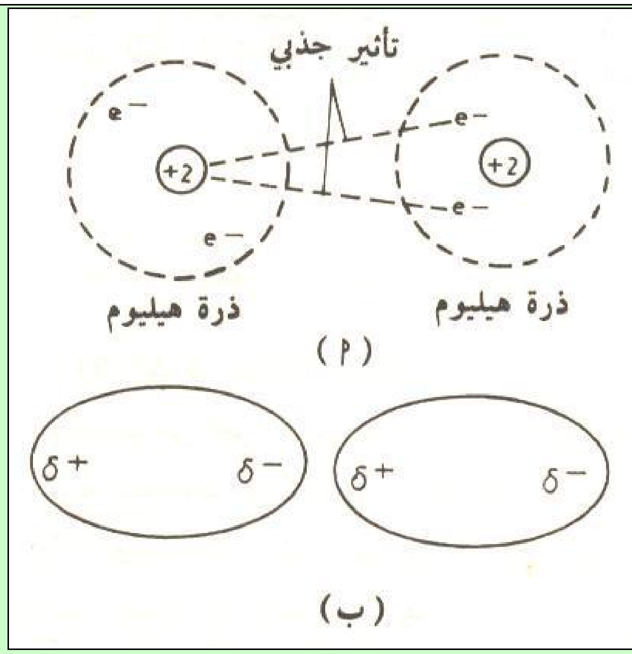
في بعض الحالات، يكون من السهل أن ندرك السبب بالنسبة لقوى التجاذب بين الجزيئات. فمثلاً في الجزيئات القطبية، يجذب الطرف الموجب لأحد الجزيئات الطرف السالب لجزيء آخر. وليس من المستغرب حينئذ أن تحيد المواد القطبية بوضوح عن السلوك المثالي. إذ أن بخار الماء، كمثال موضح، يكون غير مثالي لدرجة أنه يتكثف حتى عند درجة حرارة الغرفة تحت ضغط طفيف. وهناك حقيقة تجريبية نراها في تحويل الغازات النبيلة (Xe, Kr, Ar, Ne, He) والغازات غير القطبية التي تحتوي جزيئاتها على ذرتين (Cl_2, O_2, N_2, H_2) الى سوائل، مما يدل على وجود قوى تجاذب بين الذرات المنفردة في المجموعة الأولى، أو بين الجزيئات غير القطبية في المجموعة الثانية. وليس من السهل الى هذا الحد، أن ندرك السبب بالنسبة لقوى التجاذب بين جزيئات غير قطبية.

فما طبيعة تلك القوى؟

إن جواب ذلك يكمن في النظر في ما قد يطرأ على التوزيع الإلكتروني من تغير بسبب حركة الإلكترونات داخل الجزيء (أو الذرة)، وما بينها وبين غيرها في الجزيء نفسه أو في جزيئات مجاورة من تنافر متبادل. ونتيجة لذلك أن هناك قوى تجاذب ضعيفة يطلق عليها اسم قوى فان درفالز (عالم فيزيائي هولندي يدعى جوهانيس فان درفالز) أو قوى لندن، نسبة الى واحد من العالمين اللذين وصفاها. وهي موجودة في جميع المواد.

فقد تحدث نتيجة لحركة الإلكترونات الدائبة هذه إزاحة مؤقتة للكثافة الإلكترونية، مما يجعل الذرة أو الجزيء قطبياً للحظة قصيرة جداً. وهذا الكيان المستقطب قادر، مادام

موجوداً، على إحداث استقطاب بالتأثير في ذرة أو جزيء مجاور، فينشأ من ذلك وضع يسمح بتجاذبهما (شكل ١٢٦)

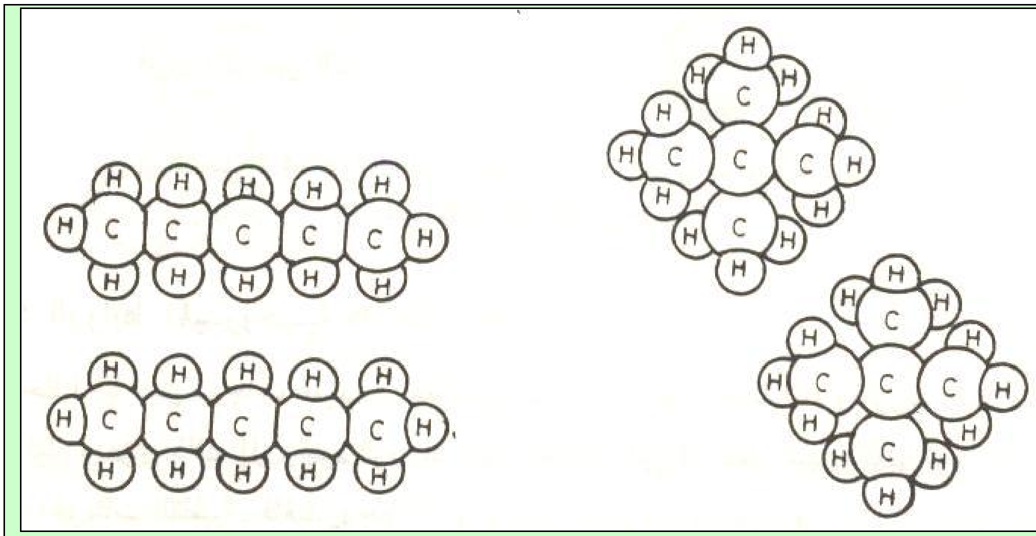


شكل ١٢٦ : تكون الأقطاب اللحظية في ذرات الهيليوم، والتجاذب اللحظي بين الذرتين.

ولا ريب أن هذه القوى ضعيفة جداً، وهي لا توجد إلا ذا كانت الذرات أو الجزيئات قريبة جداً. وبشكل عام تزداد هذه القوى مقداراً إذا زاد حجم الجزيء، وإذا كانت الكتروناته أبعد عن التأثير الجاذب لمجموعة النوى فيه مما يفتح المجال للإستقطاب. وحيث أن الحجم يزداد بازدياد الوزن الجزيئي عادة، فإن قوى فان درفالز تزداد بزيادة الوزن الجزيئي، فدرجة غليان الكلور (71) أعلى كثيراً من درجة غليان النيتروجين(28) مع أن كلاً منهما غير قطبي.

ومثل هذا الإرتباط مع الوزن الجزيئي والحجم الجزيئي يشاهد في حالة الهيدروكربونات. فالمتشكلان بنتان و ٢،٢- ثنائي ميثيل بروبان متساويان في الوزن الجزيئي وتمثلهما الصيغة (C_5H_{12}) إلا أن درجة غليان الأول (36 °C) ودرجة غليان الثاني (9.5 °C) ويفسر ذلك على أساس الشكل الجزيئي، إذ أن مواقع الأفعال

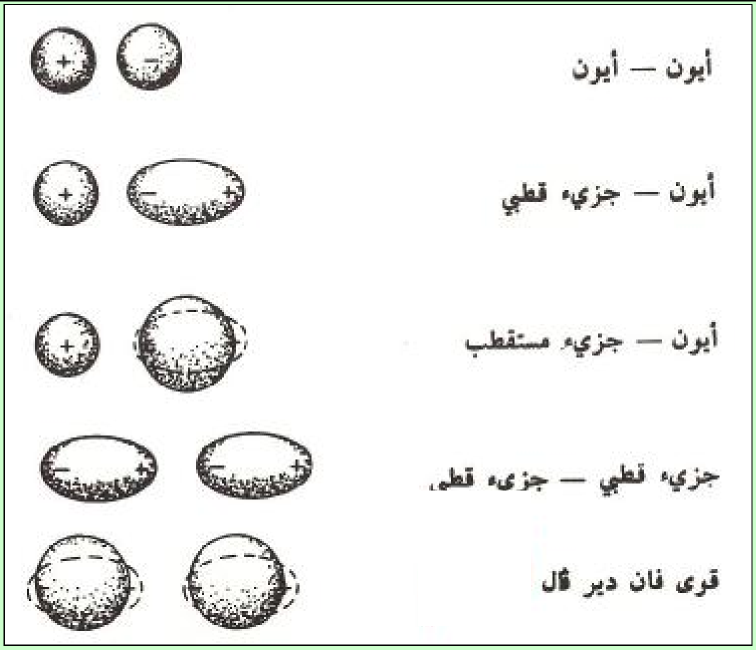
لمتبادلة بين جزيئات بنتان الخطي أكثر مما هي في جزيئات المتشكل الآخر المتفرع الذي يقارب الشكل الكروي (شكل ١٢٧) المتميز بمساحة سطحية أقل.



شكل ١٢٧ : أثر التغير في الشكل الجزيئي على قوى التجاذب اللحظية

ومن الجدير بالذكر أن قوى التجاذب الناشئة على هذا النحو تسهم في الإرتباط بين جزيئات جميع المواد بما في ذلك تلك التي لجزيئاتها قطبية دائمة، لكنها في مثل هذه الحالة قد تكون أقل مما يحدث من تجاذب بسبب القطبية الدائمة.

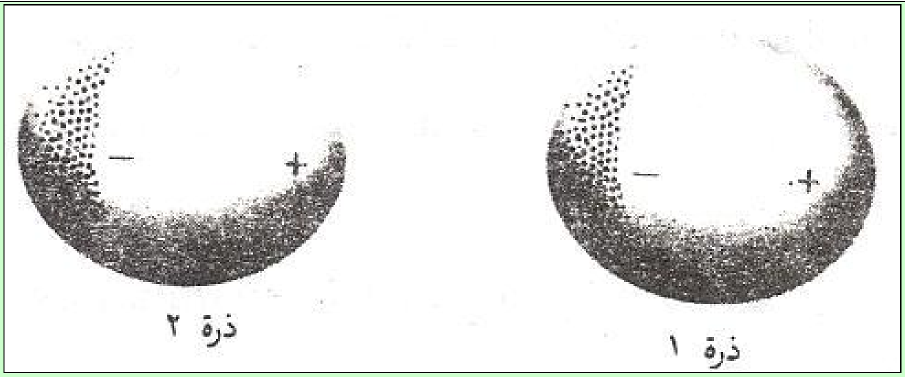
والشكل (١٢٨) يلخص أنواع القوى بين الأيونات والجزيئات.



شكل ١٢٨ : أنواع القوى المختلفة بين الجزيئات والأيونات (تستثنى الروابط الهيدروجينية).

وصف قوى فان درفالز :

نفرض أننا ندرس ذرتي نيون ملتصقتين للغاية ببعضهما كما في الشكل (١٢٩)



شكل ١٢٩ : نموذج تجاذب فان درفالز

ويمكننا أن نتصور أنه لحظياً قد أصبح التوزيع الإلكتروني في ذرة (١) غير متماثل، مصحوباً برجحان طفيف على أحد الجانبين. وبالنسبة لمايكرو ثانية فإن الذرة تكون في وضع يبدو فيه أحد طرفيها سالباً طفيفاً بالنسبة للطرف الآخر. أي أن الذرة تكون لحظياً مزدوجة القطب. ونتيجة لذلك فإن الذرة المجاورة تكون محرفة (distorted) ، لأن الطرف الموجب لذرة (١) يزيح الإلكترونات في ذرة (٢) . وكما هو موضح في الشكل (١٢٩)، فإنه يوجد مزدوج القطب في كل من الذرات المجاورة، مع تجاذب ناتج عن ذلك. وتستمر هذه الصورة فقط زمناً قصيراً للغاية، لأن الإلكترونات تكون في حركة. وعندما تتحرك الإلكترونات في ذرة (١) الى الجانب الآخر، فإن الإلكترونات في ذرة (٢) تتعقبها. وفي الحقيقة، فإنه يمكننا أن نعتبر أن قوى فان درفالز تنشأ بسبب حركة الإلكترون في جزيئات متاخمة، بحيث تنتج ثنائية قطبية متموجة، والتي تحدث تجاذباً لحظياً. ويكون التجاذب قوياً عندما تكون الجسيمات ملاصقة لبعضها، ولكنها تضعف بسرعة عندما تتحرك بعيداً عن بعضها البعض. وكلما كان هناك الكترونات أكثر في جزيء، وكلما كانت هذه الإلكترونات أقل إحكاماً في الترابط، فإن قوى فان درفالز تصبح أقوى.

وتحت أي الظروف يمكن لقوى التجاذب أن تحدث التأثير الأكبر قوة؟ وكلما كانت الجزيئات أكثر تلاصقاً من بعضها، كلما كان التجاذب أعظم. ويعني ذلك أن قوى التجاذب تصبح أكثر أهمية، عندما يزداد الضغط، وتكون الجزيئات مزدحمة معاً. وتصبح قوى التجاذب أقل أهمية عندما تزداد درجة الحرارة، لأن ارتفاع درجة الحرارة، يحدث تأثيراً يضاد قوى التجاذب ويكون هذا التأثير منفراً نتيجة للحركة الجزيئية، التي تزداد في السرعة، كلما ازدادت درجة الحرارة. وينشأ التنفير لأن الجزيئات في الغاز تتحرك بطريقة عشوائية. وتحاول قوى التجاذب أن تسحب الجزيئات معاً، ولكن هذه الأخيرة تبعد الجزيئات عن بعضها نظراً لحركتها. وعندما تخفض درجة الحرارة، فإن الجزيئات تصبح بطيئة. إذ يكون لها قابلية أقل لكي تتغلب على قوى التجاذب. وبالرغم من أن قوى التجاذب لم تتغير، إلا أن حركة

إعداد د/عمر بن عبد الله الهزازي

الجزيئات تقل، وبذلك فإن قوى التجاذب تصبح أكثر أهمية نسبياً. وعند درجة حرارة منخفضة بشكل كافي، فإن قوى التجاذب، بصرف النظر عن مدى ضعفها، تسود وتسحب الجزيئات نحو بعضها لتكون سائل. ودرجة الحرارة التي عندها تندمج جزيئات الغاز لتكون سائل، تعرف بدرجة حرارة السيولة. وتكون السيولة أسهل عند ضغوط عالية، حيث تكون المسافات من الجزيئات أصغر، وبالتالي تكون القوى بين الجزيئية أكبر. وكلما كان ضغط الغاز أكبر، كلما كان من الأسهل إسالته، وكلما كانت الحاجة الى تبريده أقل لكي يبلغ السيولة. وبذلك فإن درجة حرارة السيولة تزداد بزيادة الضغط.

حيود الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي

من قانون بويل :

$$P\ V = \text{constant}$$

ومن القانون العام للغازات فإن :

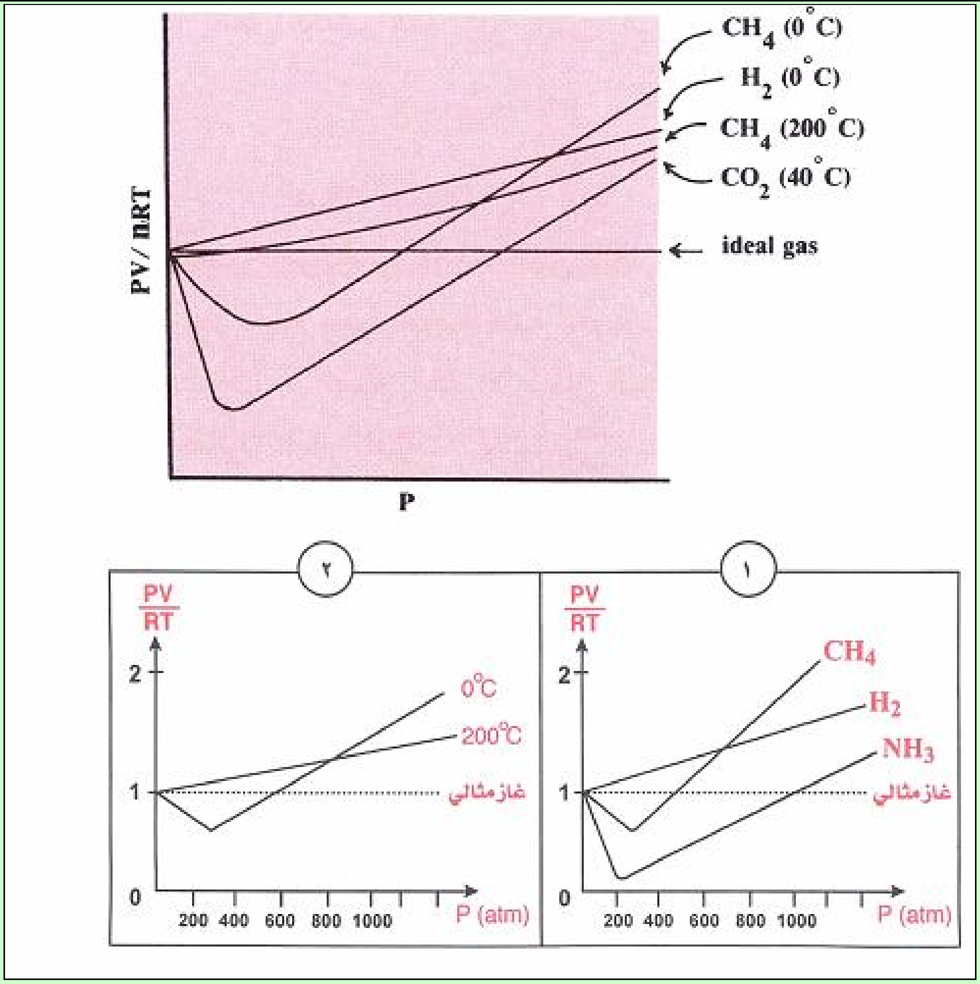
$$P\ V = nRT$$

وبالتالي فإنه عند أي ظرف فإن :

$$\frac{P\ V}{nRT} = 1$$

وهذا يعني أنه في حالة تغيير الضغط عند درجة حرارة ثابتة لنفس الكمية فإن الحجم يجب أن يتغير بحيث تبقى النسبة تساوي الوحدة.

وبرسم العلاقة بين $\left(\frac{P\ V}{nRT}\right)$ و P فإن الغاز المثالي (المفترض نظرياً) يعطي خطاً ثابتاً (الوحدة) بينما الغازات الحقيقية تحيد عن هذا الخط كما يتضح من الأشكال (١٣٠ – ١٣٥)


CH4 (0 °C)
H2 (0 °C)
CH4 (200 °C)
CO2 (40 °C)
ideal gas
PV / nRT
P
٢
PV/RT
2
1
0
0°C
200°C
غاز مثالي
200 400 600 800 1000
P (atm)
١
PV/RT
CH4
H2
NH3
غاز مثالي
200 400 600 800 1000
P (atm)

شكل ١٣٠

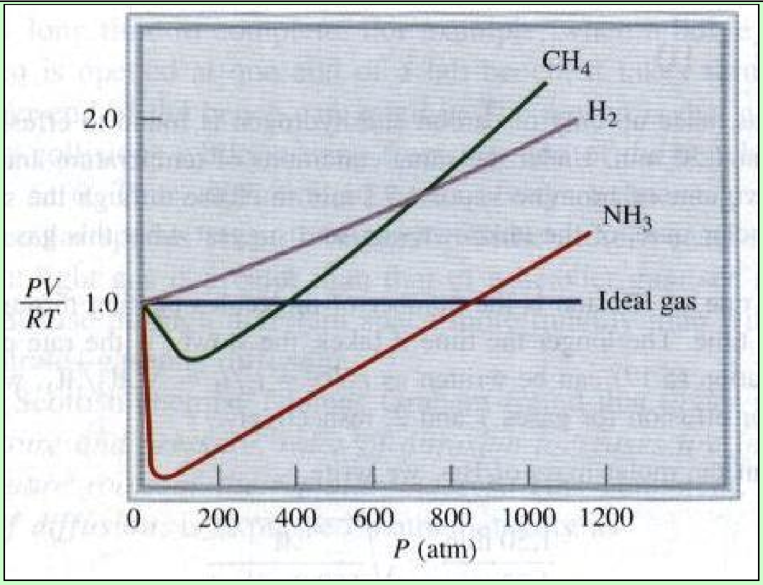


Fig. 131 : Plot of PV/RT versus P of 1 mole of a gas at 0 °C. For 1 mole of an ideal gas. PV/RT is equal to 1, no matter what the pressure of the gas is. For real gases, we observe various deviations from ideality at high pressures. At very low pressures, all gases exhibit ideal behaviour; that is, their PV/RT values all converge to 1 as P approaches zero.

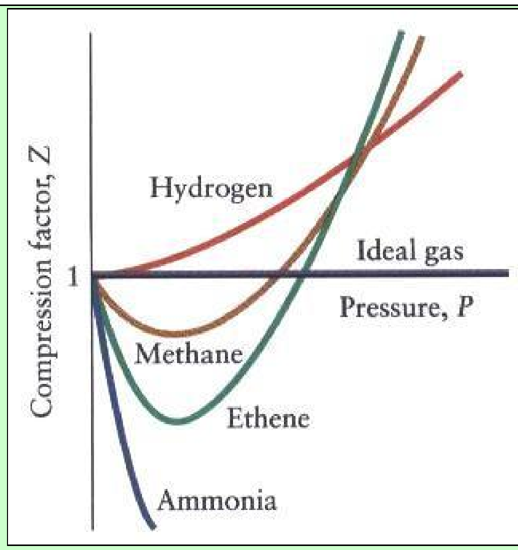


Fig. 132 : A plot of the compression factor Z = PV/nRT as a function of pressure for a variety of gases. For an ideal gas, this ratio is equal to 1 for all pressures. For a few real gases with very weak intermolecular attractions, PV/nRT is always greater than 1. For most gases, at low pressures the attractive forces are dominant and PV/nRT< 1. At high pressures, repulsive forces become dominant and PV/nRT >1.

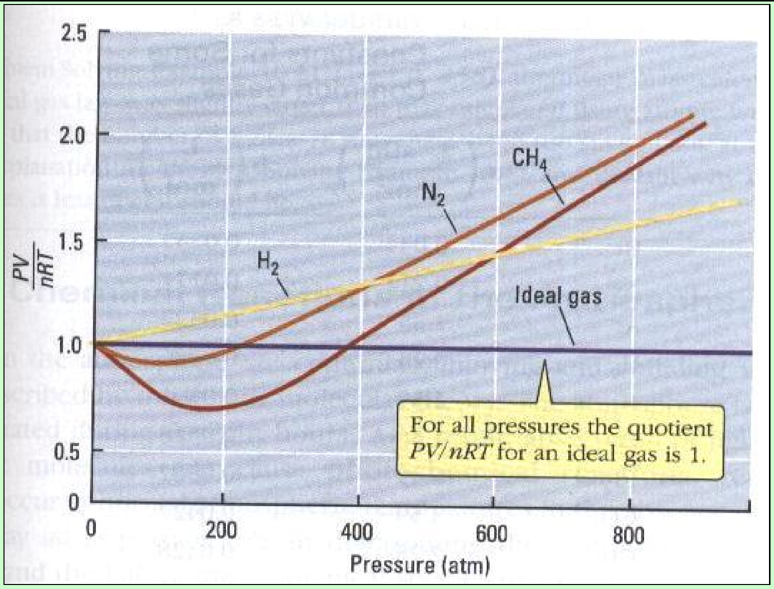


Fig. 133 : The nonideal behaviour of real gases compared with that of an ideal gas

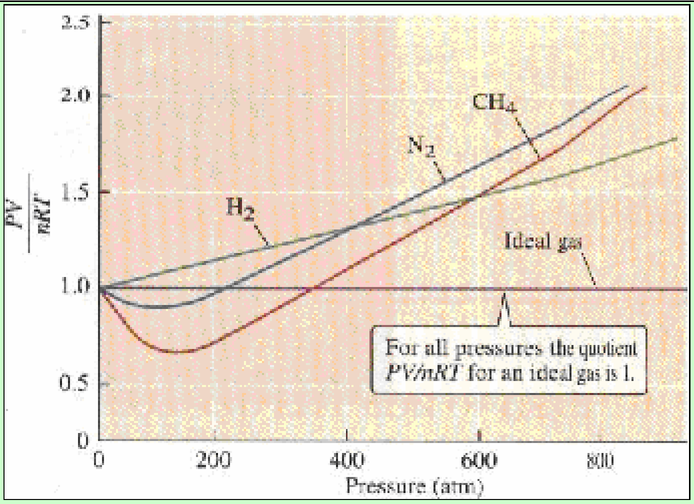
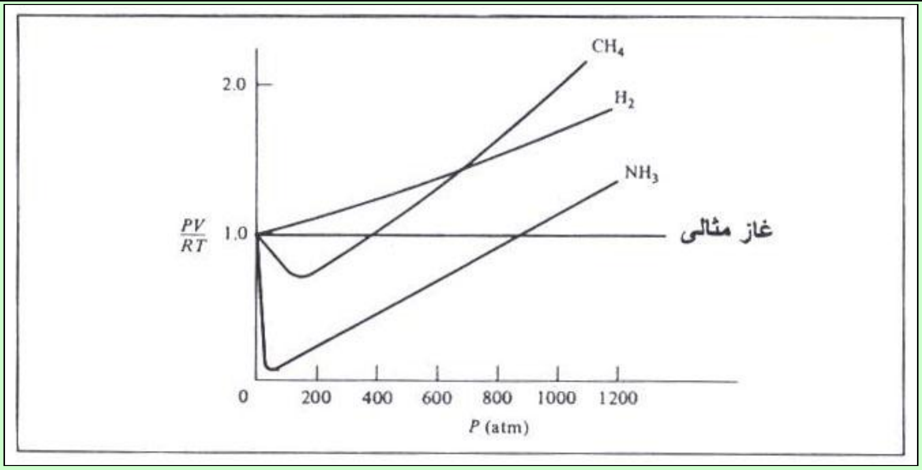


Fig. 134 : The nonideal behaviour of real gases compared with ideal behaviour. For a gas that behaves ideally, PV = nRT at all pressures, so PV/nRT = 1 at all pressures (horizontal line). We can test a gas for ideal behaviour by measuring P, V, n, and T for a sample of the gas at various pressures and then calculating PV/nRT. This plot shows that different gases deviate differently from ideal behaviour, and that the deviations from ideality become more pronounced at higher pressures.



شكل ١٣٥ : منحنى (PV/RT) مع P لمول واحد من غاز عند درجة الحرارة (0 °C) بالنسبة لمول واحد من غاز مثالي فإن (PV/RT = 1) بغض النظر عن ضغط الغاز. بالنسبة للغازات الحقيقية نشاهد حيوداً مختلفة عن السلوك المثالي عند الضغوط العالية. نلاحظ عند الضغوط المنخفضة كل الغازات تظهر السلوك المثالي بمعنى أن PV/RT لها تقترب من الواحد عندما تقترب P من الصفر.

ولنأخذ على سبيل المثال غاز CO_2 (كميته 1 mol) عند درجة حرارة (320 K) فنلاحظ أن قيمة nRT كما يلي :

$$nRT = (1\ \cancel{mole})\ x\ (0.0821\ L\ atm\ \cancel{mol}^{-1}\ \cancel{K}^{-1})\ x\ (320\ \cancel{K}) = 26.3\ atm\ .\ L$$

إن القيمة (nRT = 26.3) يجب أن تساويها قيمة حاصل الضرب لـ PV حتى ينتج عن قسمتها على بعضهما الوحدة $\frac{P\ V}{nRT} = 1$

وإذا أخذنا نتائج تغير الحجم بتغير الضغط (زيادة) فإننا نجد أن قيمة ضرب PV تتغير، وتكون في:

- الضغوط المنخفضة قريبة من قيمة (nRT) (وليست مساوية لها كما يفترض في الغاز المثالي)
- أما عند الضغوط العالية فإن الفرق بين قيمة PV وبين قيمة nRT يزداد بدرجة كبيرة كما يتضح من الجدول التالي:

P (atm)	V (L)	PV (atm . L)
1	26.2	26.2
10	2.52	25.2
40	0.54	21.6
100	0.098	9.8

ولقد وجد أن إجراء مثل هذه القياسات عند درجة حرارة أخرى (أقل من الدرجة السابقة) يجعل المقدار الذي ستختلف به قيمة (PV) عن قيمة (nRT) أكبر منه عند درجة الحرارة الأعلى.

استنتاج : تحيد الغازات الحقيقية في سلوكها عن سلوك الغاز المثالي، وأن هذا الحيود يزداد أكثر فأكثر كلما ازداد الضغط وكلما انخفضت درجة الحرارة.

أثر انخفاض درجة الحرارة على سلوك الغاز:

إن حيود الغازات يزداد أكثر فأكثر بانخفاض درجة الحرارة (بفرض ثبات الضغط)، وذلك لأن هذا الإنخفاض سيؤدي الى تقارب فيما بين جزيئات الغاز نتيجة ثبات الضغط **مما يعني تقلص في الحجم الذي تشغله هذه الجزيئات**.

أثر إنقاص حجم الإناء الحاوي للغاز على سلوك الغاز (زيادة الضغط):

بافتراض وجود جزيئات غاز حقيقي في حجم معين عند درجة حرارة معينة، وبما أن معظم الحجم الموجود به هذه الجزيئات هو في الواقع حيز فارغ غير مشغول فإن الجزيئات تتحرك بحرية كبيرة. **ولكن ماذا سيحدث لو أنقص حجم الإناء الحاوي للغاز؟**

بتقليل الحجم فإن **الحيز المتاح لجزيء معين لكي يتحرك فيه بحرية كبيرة قد انخفض** بسبب تقليل الحجم وبسبب ازدياد نسبة المجموع الكلي لحجوم جزيئات الغاز الى حجم الإناء. هذا يعني أن الغاز في **الحالة الأولى** يسلك سلوكاً قريباً من الغاز المثالي في حين سلوكه في الحالة الثانية بدأ يختلف (يحيد) عن السلوك المثالي.

وهكذا فإن هذا الحيود سيزداد أكثر فأكثر كلما تم تقليل الحجم أكثر فأكثر أي كلما ازداد الضغط أكثر فأكثر.

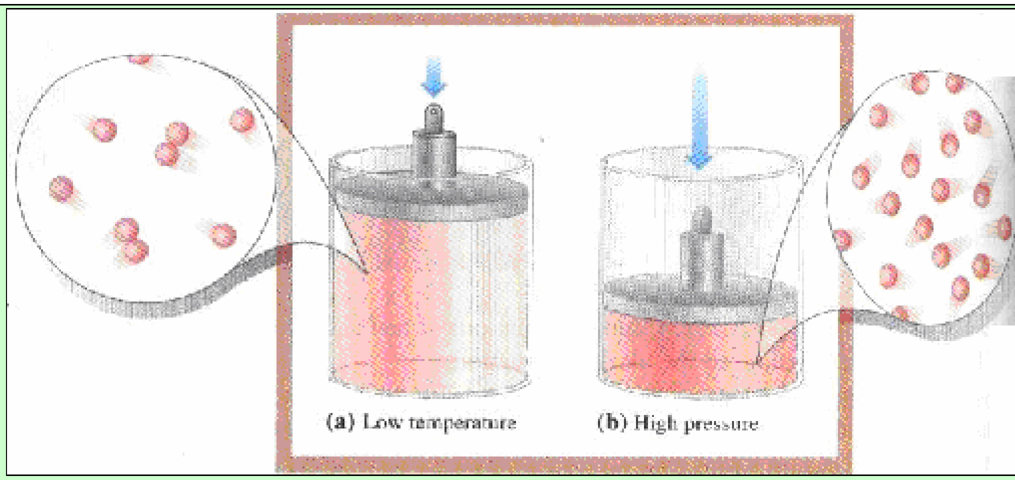


Fig. 136 : A molecular interpretation of deviations from ideal behaviour.
a) A sample of gas at a low temperature. Each sphere represents a molecule. Because of their low kinetic energies, attractive forces between molecules can now cause a few molecules to 'stick together'.
b) A sample of gas under high pressure. The molecules are quite close together. The free volume is now a much smaller fraction of the total volume.

أسباب الحيود عن القانون العام للغازات

يرجع حيود الغازات الحقيقية عن الغاز المثالي لسببين أساسيين هما :

١) الحيود الناتج عن إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات
Deviation Resulting from Neglecting Intermolecular Forces

افترضت نظرية الحركة للغاز المثالي عدم وجود قوى تجاذب بين جزيئات الغاز، بينما في الغازات الحقيقية توجد قوى تجاذب من نوع قوى فان درفالز وهذا التجاذب ثبت لاحقاً وجوده **لأن جميع الغازات يمكن إسالتها** إذ لولا أنه توجد قوى تجاذب بين الجزيئات (حتى وإن كانت ضعيفة) لما أمكن إسالة الغاز. ، وقوى التجاذب بين الجزيئات هي المسؤولة عن ربط الجزيئات بعضها البعض في الحالة السائلة. **بالتالي فإن الضغط الذي يحدثه الغاز المثالي (حيث افترض أنه لا توجد قوى تجاذب بين جزيئات الغاز) يكون أكبر من الضغط الذي تحدثه جزيئات الغاز الحقيقي حيث يوجد التجاذب.**

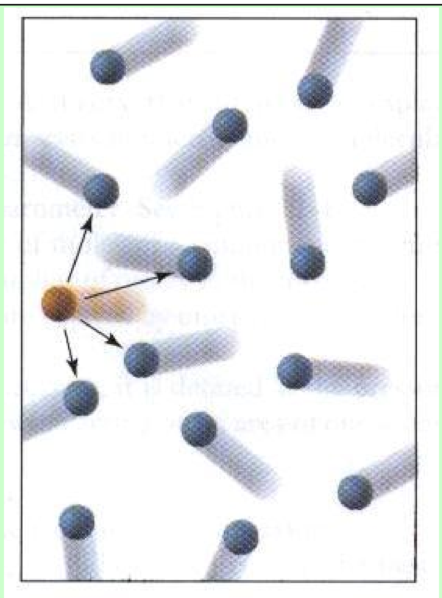
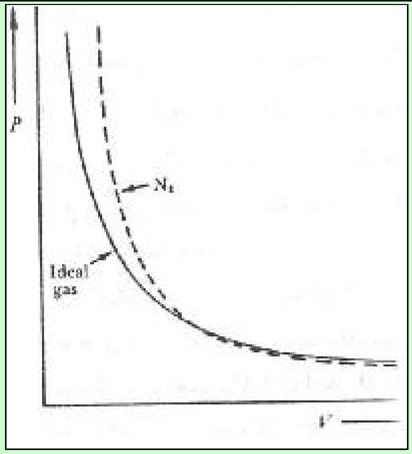


Fig. 137 : A gas molecule strikes the walls of a container with diminished force. The attractive forces between a molecule and its neighbors are significant.



شكل ١٣٩ : منحنى العلاقة بين الضغط والحجم بالنسبة لغازي النيتروجين وغاز مثالي عند درجة حرارة ثابتة. فعند ضغوط منخفضة يكون الحجم المولاري لغاز النيتروجين أقل منه بالنسبة للغاز المثالي. وتلك نتيجة للتجاذب المتبادل بين جزيئات غاز النيتروجين. وعند الضغوط العالية نجد أن جزيئات النيتروجين التي لا يساوي حجمها الصفر تجعل حجم الغاز أكبر منه بالنسبة للمثالي.

ومن المشاهد أنه بالتبريد (خفض درجة الحرارة) فإن الحالة السائلة عند درجة حرارة معينة ستظهر وتختفي الحالة الغازية، وما كان للحالة السائلة لأن تظهر لو لم يكن هناك قوى تجاذب – ولو بسيطة – بين الجزيئات في حالتها الغازية، وهذا يدل على حيود الغازات الحقيقية عن القانون العام للغازات المثالية. والسؤال ما أثر كل من درجات الحرارة والضغط على سلوك الغاز المثالي أو الحقيقي وما سبب ذلك؟

لنأخذ توضيح ذلك بالمقارنة بين الحالتين التاليتين :

أ) عند درجات الحرارة العالية والضغط المنخفض :

فإن قوى التجاذب بين جزيئات الغازات الحقيقية لا يظهر تأثيرها الواضح لسببين :

السبب الأول :

تحت هذه الظروف ستتواجد الجزيئات على مسافات بعيدة عن بعضها البعض نظراً لكبر الحجم (الحيز الحر بين الجزيئات) وحيث أن قوى التجاذب بين الجزيئات تقل كلما زادت المسافة بين الجزيئات فإن تأثير قوى التجاذب سيكون صغيراً.

السبب الثاني :

عند درجات الحرارة العالية، يكون متوسط طاقة الحركة للجزيئات كبيراً ، أي أن الجزيئات تتحرك بسرعة كبيرة تقلل من تأثير قوى التجاذب بين الجزيئات.

ب) عند الضغط المرتفع ودرجات الحرارة المنخفضة :

فإن الجزيئات تكون قريبة نسبياً من بعضها البعض وتتحرك بسرعة أصغر نسبياً **وبالتالي يظهر تأثير قوى التجاذب** وتتجاذب الجزيئات مما يقلل الحيز بين الجزيئات **بحيث يكون الحجم المقاس عند درجات الحرارة المنخفضة والضغط العالي أقل من المتوقع طبقاً لقوانين الغاز المثالي.**

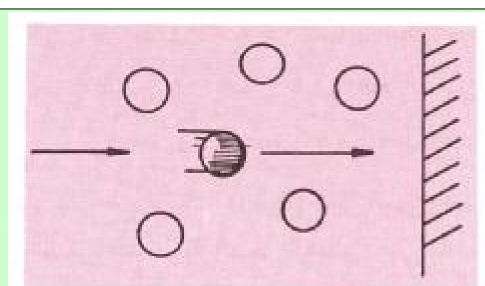
ومن المعلوم أن ضغط الغاز يساوي حاصل قسمة قوة اصطدام جزيئاته بالجدران على مساحة هذه الجدران، وهذه القوة حسب النظرية الحركية تساوي :

$$F = \frac{2\,m\,N\,\overline{u}^2}{L}$$

وأن الشيء الوحيد الذي سيغير من ضغط كمية معينة من غاز ما في حجم معين هو فقط $\overline{u}^2$ لأنها الشيء الوحيد الذي يمكن تغييره في مثل هذه الظروف.

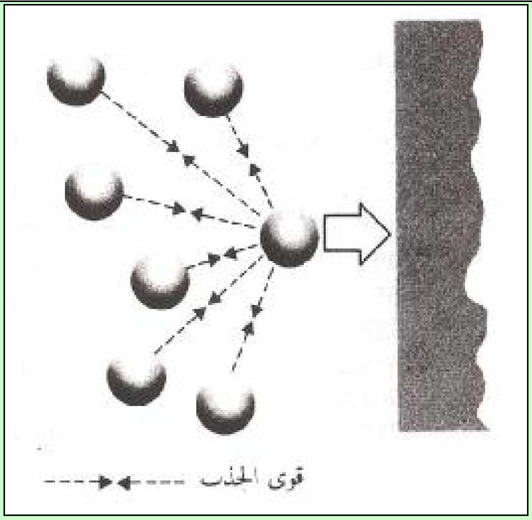
توضيح :

في حالة حركة جزيء واحد فقط صوب الجدار بقوة معينة فإنه يولد ضغطاً معيناً، وهذا ما يحدث لجميع الجزيئات بالصورة المثالية **ويكون ضغط الغاز هو ضغط الغاز المثالي** (لاحظ الشكل ١٤٠) حيث أن قوى التجاذب بين الجزيئات مهملة.

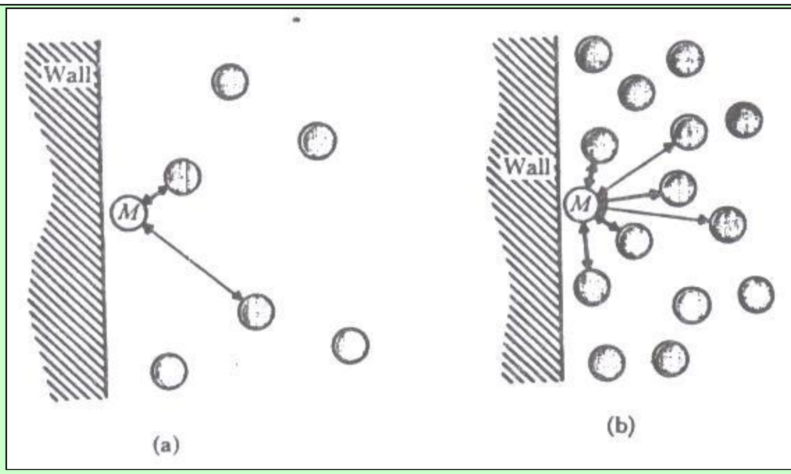


شكل ١٤٠ : حركة جزيء غازي أهملت قوى التجاذب بينه وبين الجزيئات الأخرى

أما في حالة الأخذ بعين الاعتبار قوى التجاذب بين الجزيء والجزيئات المحيطة به كما يظهر في الأشكال (١٤١- ١٤٤).



شكل ١٤١ : تصطدم الجزيئات في الغاز الحقيقي مع الجدران بقوة أقل بقليل مما يمكن أن تقوم به لو أن قوى التجاذب التي تجعل الجزيئات تتماسك غير موجودة



شكل ١٤٢

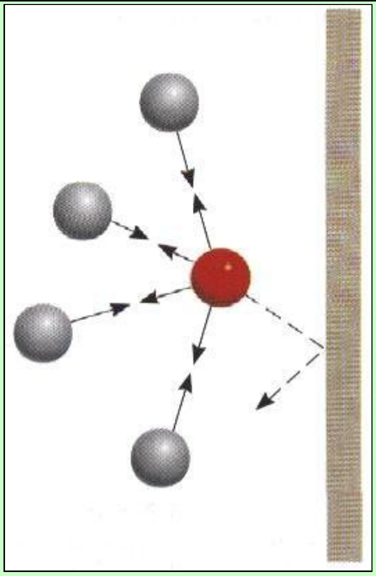
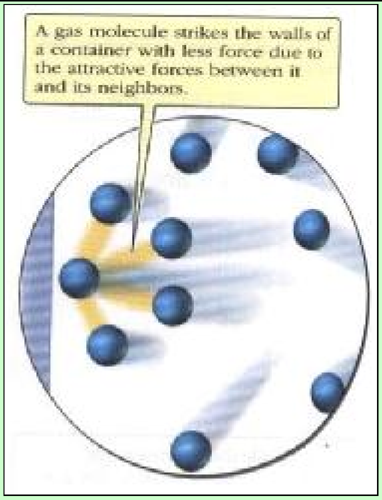


Fig. 143 : Effect of intermolecular forces on the pressure exerted by a gas. The speed of a molecule that is moving toward the container wall (red sphere) is reduced by the attractive forces exerted by its neighbors (gray spheres). Consequently, the impact this molecule makes with the wall is not as great as it would be if no intermolecular forces were present. In general, the measured gas pressure is lower than the pressure the gas would exert if it behaved ideally.



شكل ١٤٤

حيث يتحرك الجزيء صوب الجدار بقوة أقل من القوة السابقة مولداً ضغطاً أقل من السابق، وهذا ما يحدث لجميع الجزيئات بالصورة الحقيقية **ويكون ضغط الغاز أقل من ضغطه بالصورة المثالية.**

تعريف الضغط المثالي (ضغط الغاز فيما لو لم توجد بين الجزيئات قوى تجاذب) :

$$P_{ideal} = P_{meas} + \Delta P$$

الضغط المثالي P_{ideal} = الضغط المقاس عملياً P_{meas} + مقدار النقص في الضغط الذي تحدثه قوى التجاذب ΔP

وبما أن هذا النقص ΔP يتناسب مع :

١) عدد الإصطدامات التي تتناسب مع التركيز $\left(\frac{n}{V}\right)$

٢) مع قوة الإصطدامات التي تتناسب هي الأخرى مع التركيز $\left(\frac{n}{V}\right)$

وبالتالي فإن الضغط المثالي (P_{ideal}) ، أي الضغط الذي يمكن للغاز أن يمارسه في غياب قوى التجاذب "البين جزيئية" أعلى من الضغط الفعلي (P_{meas}) بكمية تتناسب طردياً مع $\left(\frac{n^2}{V^2}\right)$، وبالتالي فإن :

$$\Delta P \; a \; \frac{n^2}{V^2}$$

$$\Rightarrow \Delta P = a\frac{n^2}{V^2}$$

حيث (a) هو ثابت التناسب، **وتعتمد قيمته على قوى التجاذب بين جزيئات الغاز** وهي ثابتة لنفس الغاز ولكنها تختلف من غاز لآخر،

ويكون تأثير اصطدام الجزيء بالجدران أكبر لو كان حر الحركة عنه لو كانت هناك جزيئات تجذب هذا الجزيء الى الخلف بسبب قوى التجاذب، وبالتالي فلا بد من إضافة حد للضغط المقاس للتعبير عن قوى التجاذب بين الجزيئات، وهذا الحد هو $\left(a\frac{n^2}{V^2} \right)$.

وبالتالي فإن الضغط المثالي للغاز :

$$\left(\underbrace{P_{ideal}}_{\text{المثالي}} = \underbrace{P_{real}}_{\substack{\text{observed pressure} \\ \text{الضغط المقاس}}} + \underbrace{\frac{a\,n^2}{V^2}}_{\substack{\text{correction term} \\ \text{حد التصحيح}}} \right)$$

ومنه فإنه لحساب الضغط لغاز حقيقي (P_{meas}) نتبع العلاقة :

$$P_{meas} = P_{ideal} - \frac{a\,n^2}{V^2}$$

٢) الحيود الناتج عن إهمال حجوم جزيئات الغاز
Deviation Resulting from Neglecting Molecule's Volumes

افترضت نظرية الحركة للغاز المثالي أن جزيئات الغاز ما هي إلا نقاط صغيرة في الفضاء بحيث أن حجم جزيئات الغاز نفسها صغير جداً لا يمكن اعتباره بالنسبة لحجم الإناء الحاوي للغاز، **ومن هنا فإنه عند درجة حرارة الصفر المطلق (273 °C -) وهي درجة الحرارة التي عندها تتوقف الجزيئات عن الحركة فإن حجم الغاز المثالي يكون صفراً.**

والحقيقة أن الجزيئات لها حجوم حقيقية، وأن حركتها في الوعاء ليست بحرية تامة بل تتحرك في الحجم المتاح لها وهو عبارة : عن حجم الوعاء الحاوي منقوص منه حجم الجزيئات الأخرى التي لا تستطيع التحرك في المكان الذي تشغله.

ولكن هذا الحجم للغاز الحقيقي يمكن إهماله عندما يكون الحجم الكلي كبيراً، ومن هنا فإنه :

أ) عند الضغط المنخفض ودرجة الحرارة العالية :

فإن الجزيئات تكون بعيدة عن بعضها ويكون الحجم الموجود بين الجزيئات (الحجم الفعال) كبير جداً بالنسبة لحجم الجزيئات نفسها ومن هنا فإن **إهمال حجم الجزيئات لن يسبب خطأ كبيراً لذلك نرى أن سلوك الغازات الحقيقية يقترب من السلوك المثالي.**

ب) عند الضغط المرتفع ودرجات الحرارة المنخفضة :

فإن الحجم بين الجزيئات يقل بينما حجم الجزيئات نفسها ثابت لم يتغير، ومن هنا فإن حجم الجزيئات أصبح يمثل قيمة لا بأس بها بالنسبة لحجم الحيز بين الجزيئات، ونظراً لصغر الحجم بين الجزيئات في هذه الظروف فإن جزيء الغاز لا يستطيع الحركة في كل حجم الإناء لأن الجزيئات الأخرى ستكون شاغلة لجزء لا بأس به من هذا الحجم، **ومن هنا فإن الحجم الحر القابل للضغط والذي يمكن أن تتحرك خلاله الجزيئات يمكن الحصول عليه بطرح كمية تسمى الحجم المستقطع (b) من الحجم الكلي (V).**

الحجم المثالي للغاز الحقيقي :

تمكن العالم الهولندي فان در فالز (van der Waals) عام ١٨٧٣م من وضع العلاقة التصحيحية التي تعطي الحجم المثالي للغاز الحقيقي $V_{ideal\ gas}$ (الحجم الذي تتحرك فيه جزيئات الغاز الحقيقي بشكل حر 100 % أو الحجم الحر القابل للضغط) كما يلي :

$$\left(V_{ideal} = \underbrace{V_{real\ (measured)}}_{\text{حجم الإناء}} - \underbrace{nb}_{n\ \text{الحجم الذي يحتله مولات}} \right)$$

حيث b : الحجم الذاتي لمول واحد من جزيئات الغاز، **وقيمة b ستختلف من غاز لآخر بسبب اختلاف أنصاف أقطار جزيئات الغاز المختلفة.**

n : عدد مولات الغاز الموجود في الحيز.

(nb) : يمثل الحجم الذي يحتله n مول من الغاز.

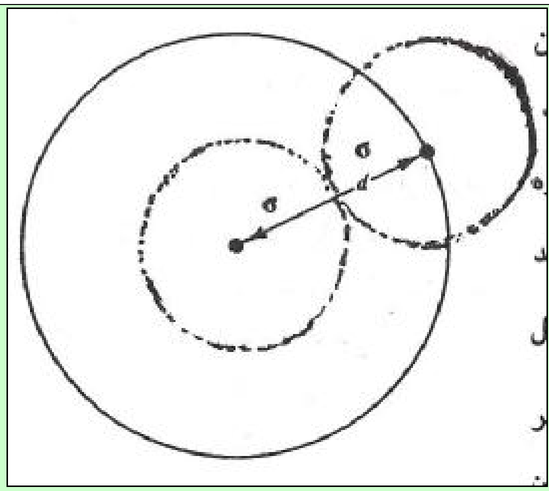
(V – nb) : الحجم المتاح للتحرك

ومن هذا يتبين أن كل جزيء يحتل حجماً ذاتياً محدداً رغم صغره .

ومن هذه الصيغة الرياضية :

فإن الحجم المثالي للغاز الحقيقي (V_{ideal}) (الحجم المتاح بشكل تام (% 100) لجزيئات الغاز للتحرك فيه) هو : **حجم الحيز المقاس الموجود به الغاز** (حجم الوعاء الحاوي) (V_{ideal}) منقوص منه **الحجم الذاتي لجزيئات الغاز** (nb)

والحد (b) مرتبط بحجم الجزيئات نفسها. وبما أن الجزيئات أقل انضغاطية من الحيز بين الجزيئات فإن الثابت b مضروباً في عدد الجرامات الجزيئية (n) يعطي الحجم غير القابل للإنضغاط (nb)، وبطرح (nb) من الحجم الكلي (V) يعطي الحجم الفعلي القابل للإنضغاط، والثابت (b) يمثل في الواقع أربعة أمثال حجم الجزيئات نفسها إذا اعتبرت أنها كرات بسيطة (شكل ١٤٥).



شكل ١٤٥ : تصحيح فان درفالز بالنسبة للحجم المستبعد، حيث الحجم المستبعد بالنسبة للجزيء الواحد يساوي $\left(4/3\,\pi\,\sigma^3\right)$ **وأنه بالنسبة لواحد مول (أي N جزيء) يساوي** $b = 4\,N\left(4/3\,\pi\,\sigma^3\right)$

تصحيح فان در فال بالنسبة للحجم المستبعد، حيث الحجم المستبعد بالنسبة للجزيء الواحد يساوي $\left(\frac{4}{3}\pi\sigma^3\right)$ وأنه بالنسبة لواحد مول (أي N جزيء) يساوي

$$\left(b = 4\,N\left(\frac{4}{3}\pi\sigma^3\right)\right)$$

Larger molecules have greater values of b, and the greater the number of molecules in a sample (higher n), the larger is the volume correction. Te correction term becomes negligibly small, however, when the volume is large (or the pressure is low).

معادلة الحالة لفان در فالز

(van der Walls's Equation of State

العلاقة :

$$PV = n\,R\,T$$

لا تكون صحيحة إلا في الحالة المثالية للغاز، أما في حالة الغاز الحقيقي (الغاز الذي يحيد عن السلوك المثالي) **فإنها لا تكون صحيحة** (خاصة تحت ضغط عال ودرجة حرارة منخفضة) **إلا بعد أخذ تصحيحات فان در فالز في الإعتبار**

وإحدى طرق تحسين الدقة هي تعديل قانون الغاز المثالي بحيث تؤخذ في الإعتبار العوامل التي تسبب في جعل الغاز الحقيقي مختلفاً (يحيد) عن الغاز المثالي.

$$\underbrace{P_{ideal}}_{\text{المثـــالي}} = \underbrace{P_{real}}_{\substack{\text{observed pressure}\\ \text{الضــغط المقــاس}}} + \underbrace{\frac{a\,n^2}{V^2}}_{\substack{\text{correction term}\\ \text{حــد التصـــحيح}}}$$

$$V_{ideal} = \underbrace{V_{real\ (measured)}}_{\text{حجم الإناء}} - \underbrace{nb}_{\text{الحجم الـذي يحتلـه مـولات n}}$$

وبالتعويض بها في معادلة الغاز المثالي :

$$P\,V = n\,R\,T$$

يعطينا :

$$\underbrace{\left(P_{measured} + a\frac{n^2}{V^2_{measures}}\right)}_{\text{corrected pressure}}\underbrace{\left(V_{measured} - nb\right)}_{\text{corrected volume}} = nRT$$

$$\left(P_{measured} + \underbrace{\frac{n^2 a}{V^2_{measured}}}_{\substack{\text{correction for}\\ \text{molecular attraction}\\ \text{(adjusts measured P up)}}}\right)\left(V_{measured} - \underbrace{nb}_{\substack{\text{correction for volume}\\ \text{of molecules (adjusts measured V down}}}\right) = nRT$$

وباختصار فإن المعادلة النهائية :

$$\left(P_{meas.} + \frac{a\,n^2}{V^2}\right)(V_{meas} - nb) = n\,R\,T$$

وتعرف هذه المعادلة بمعادلة فان درفالز للغاز الحقيقي :

van der Waals Equation of State for A real Gas)

حيث (a, b) : ثابتا فان درفالز، ويعتمدان في قيمتهما على نوع الغاز وعلى الوحدات المستخدمة لقياس الحجم والضغط، ويتم إيجاد قيمتهما تجريبياً.

وفي هذه المعادلة تمثل كل الرموز قيماً مقاسة، وهي أكثر تعقيداً من معادلة الغاز المثالي (PV = nRT)، ولكنها تصلح جيداً للعديد من الغازات وفي مجالات واسعة نسبياً من درجات الحرارة والضغط.

ومعادلة فان درفالز بجانب أنها رياضياً بسيطة جداً إلا أنها أعطت تفسيراً لسلوك الغازات الحقيقية على المستوى الجزيئ وحيودها عن السلوك المثالي الذي يخضع للعلاقة (PV = nRT).

The quantities a and b are experimentally derived constants that differ for different gases. When a and b are both zero, the van der Waals equation reduces to the ideal gas equation.

وبالتالي فإنه لحساب ضغط الغاز الحقيقي $(P_{measured})$ أو حجمه الحقيقي $(V_{measured})$:

$$\left(P_{measured} + \frac{a\,n^2}{V^2}\right)(V_{measured} - n\,b) = n\,R\,T$$

$$\Rightarrow P_{measured} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$\Rightarrow V_{measured} = \frac{nRT}{\left(P + \frac{a\,n^2}{V^2}\right)} + nb$$

إن قيم الثوابت a, b تعتمد على طبيعة الغاز **لأن الأحجام الجزيئية والتجاذبات الجزيئية تتغير من غاز الى آخر وتعين قيمتها العددية من التجارب العملية.**

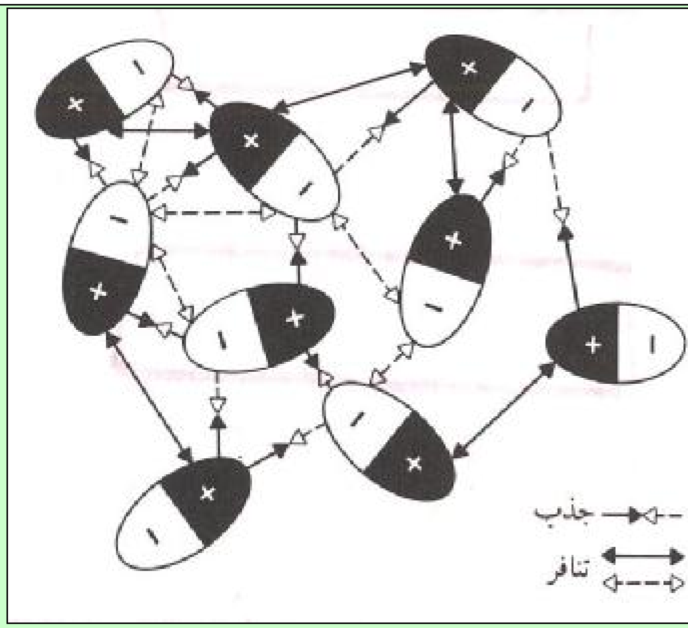
جدول ٢٢ : قيم ثوابت فان درفالز لبعض الغازات

Gas		a, atm. $L^2 . mol^{-2}$	b, L mol^{-1}
He	هيليوم	0.034	0.0237
Ne	نيون	0.211	0.0171
H_2	هيدروجين	0.244	0.0266
NO	أكسيد النيتريك	1.34	0.0279
Ar	الآرجون	1.35	0.0322
O_2	أكسجين	1.36	0.0318
N_2	نيتروجين	1.39	0.0391
CO	أول أكسيد الكربون	1.49	0.0399
CH_4, methane	ميثان	2.25	0.0428
Kr	الكريبتون	2.32	0.0398
CO_2	ثاني أكسيد الكربون	3.59	0.0427
HCl	كلوريد الهيدروجين	3.67	0.0408
Ammonia, NH_3	الأمونيا (النشادر)	4.17	0.0371
Xe	الزينون	4.19	0.0266
HBr	بروميد الهيدروجين	4.45	0.0443
C_2H_4, ethelene	إيثيلين	4.47	0.0571
H_2O	بخار الماء	5.46	0.0305
C_2H_6	إيثان	5.49	0.0638
Cl_2	كلور	6.49	0.0562
SO_2	ثاني أكسيد الكبريت	6.71	0.0564
CCl_4	رابع كلوريد الكربون	20.4	0.138
CH_3OH	الكحول الميثيلي	9.523	0.06702
C_2H_5OH	الكحول الإيثيلي	12.02	0.08407

ملاحظات على الجدول (٢٢) السابق :

- قيمة (a) هي تعبير عن قوة تجاذب نوع معين من جزيئات الغاز لنوع آخر من الجزيئات. ونلاحظ من الجدول أن قيمة الثابت (a) للهيليوم أقل القيم وبالتالي فلذرات الهيليوم أضعف تجاذب فيما بينها.
- يلاحظ في الجدول أن الجزيئات المحتوية على ذرات عديدة مثل C_2H_5OH لها قيم b كبيرة. وهذا ليس مدعاة للدهشة إذ أنه من المتوقع أن تكون مثل هذه الجزيئات أكبر من جزيئات تحتوي على بضع ذرات فقط. فمثلاً قيمة الثابت (b) لـ NH_3 أكبر من H_2 لأن جزيء NH_3 يحتوي على أربع ذرات بينما H_2 يحتوي على ذرتين.

- التنويع بين قيم a يعكس التنويع في شدة الجذب بين الجزيئات. ومن السهل أن نفهم سبب جذب الجزيئات القطبية مثل : C_2H_5OH, CH_3OH, H_2O, NH_3 بعضها البعض. فهذه الجزيئات ثنائية القطبية تميل الى صف نفسها بحيث أن الشحنة الموجبة الجزئية على أحدها تجذب الشحنة السالبة الجزئية على أخرى



شكل ١٤٦ : التفاعل الإلكتروستاتيكي المتبادل بين ثنائيات القطب. تفوق التجاذبات بقوتها قوى التنافر، وهكذا تشعر الجزيئات بتجاذب نحو بعضها البعض.

وبالتالي فقيم a للجزيئات القطبية مرتفعة.

- أما التجاذب بين الجزيئات اللاقطبية مثل O_2, CH_4. C_2H_6 ، أو بين ذرات منعزلة مثل He والغازات الكريمة الأخرى فهو أكثر صعوبة في التفسير. إلا أن الجزيئات غير القطبية عموماً مثل (CO_2, O_2, N_2) لها قيمة (a) منخفضة لأن التجاذب بين جزيئاتها منخفض مقارنة بالجزيئات القطبية. ويلاحظ أن قيم الغازات الخاملة مثل غاز الهيليوم (He) له قيمة (a) منخفضة جداً لأن قوى التجاذب بين جزيئاتها صغير جداً. وعموماً فإن قيمة (a) في

الفصل الثاني : خواص الغازات

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

هذه الغازات تزداد مع زيادة العدد الذري، بسبب زيادة قوى فان درفالز (لندن) فمثلاً قيمة (a) لـ :

$$Ar > Ne > He$$

ومن خلال قيم المناقشة أعلاه لقيم a, b نتمكن من توسيع معرفتنا حول الجزيئات المكونة للغاز الحقيقي.

ويتم الحصول على ثابتي فان درفالز لغاز ما من تقديم أفضل تطابق مع المعطيات التجريبية. ومن هذا المنطلق فإن a, b كميات يتم تحديدها تجريبياً وهي تمكننا من فحص نظرياتنا المتعلقة بالأحجام والتجاذبات الجزيئية.

س) علل : تحيد الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي عند ارتفاع الضغط أو انخفاض درجة الحرارة.

ج)

عند ارتفاع الضغط

بزيادة الضغط يقل حجم الإناء الحاوي للغاز وبذلك فإن :

١) جزيئات الغاز تتقارب وتقل المسافة بين الجزيئات وهذا يؤدي الى زيادة قوى التجاذب بين الجزيئات ولهذا تحيد عن السلوك المثالي الذي يفترض أنه لا يوجد تجاذب بين الجزيئات.

٢) جزيئات الغاز تتقارب وبذلك يزداد حجوم المجموع الكلي لجزيئات الغاز مقارنة بحجم الإناء ولهذا تحيد عن السلوك المثالي الذي يفترض أن حجم الغازات يساوي صفراً.

عند انخفاض درجة الحرارة

بانخفاض درجة الحرارة تنقص الطاقة الحركية لجزيئات الغاز، وبالتالي تتقارب الجزيئات مما يؤدي الى نقص الحجم أي أن :

١) جزيئات الغاز تتقارب وتقل المسافة بين الجزيئات وهذا يؤدي الى زيادة نسبية في قوى التجاذب بين الجزيئات ولهذا تحيد عن السلوك المثالي الذي يفترض أنه لا يوجد تجاذب بين الجزيئات.

٢) جزيئات الغاز تتقارب وبذلك يزداد حجوم المجموع الكلي لجزيئات الغاز مقارنة بحجم الإناء ولهذا تحيد عن السلوك المثالي الذي يفترض أن حجم الغازات يساوي صفراً.

س) بماذا تمتاز جزيئات الغاز المثالي عن الغاز الحقيقي ؟

ج)

١) جزيئات الغاز المثالي ليس لها حجم (حجمها مهمل بالنسبة لحجم الوعاء).

٢) جزيئات الغاز المثالي لا يوجد بين جزيئاتها قوى تجاذب.

٣) جزيئات الغاز المثالي بالإمكان تبريدها الى الصفر المطلق دون أن تتكثف الى سائل، بينما الغاز الحقيقي فإنه عند تبريده فإن حجمه يتناقص ثم يتكثف الى سائل قبل الوصول للصفر المطلق، وقد يتجمد قبل الوصول للصفر المطلق.

س) علل : خواص جزيئات (He, H_2) قريبة من خواص الغاز المثالي.

ج) بسبب ضعف قوى التجاذب فيما بينها، بينما جزيئات الغازات مثل NH_3 فإنها تحيد عن الغازات المثالية لوجود تجاذب بين جزيئاتها.

شرح سلوك الغاز الحقيقي من خلال معادلة فان درفالز

يمكن لمعادلة فان درفالز أن تشرح سلوك الغازات الحقيقية الى بعض المدى، ولكن ليس على الإطلاق كما سيرد شرحه فيما يلي :

معادلة فان درفالز لمول واحد من الغازات $(n = 1)$:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(V - b) = R\,T$$

وبترتيب المعادلة :

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

أ) عند ضغط منخفض :

عندما تكون P صغيرة، فإن V سوف تكون كبيرة، وحينئذ فإن الحدين $\left(Pb, \frac{ab}{V^2}\right)$ يمكن إهمالهما بالمقارنة بالحد $\frac{a}{V}$ (وتكون b أيضاً صغيرة جداً بالمقارنة بالمقدار V

وبذلك تختصر المعادلة

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

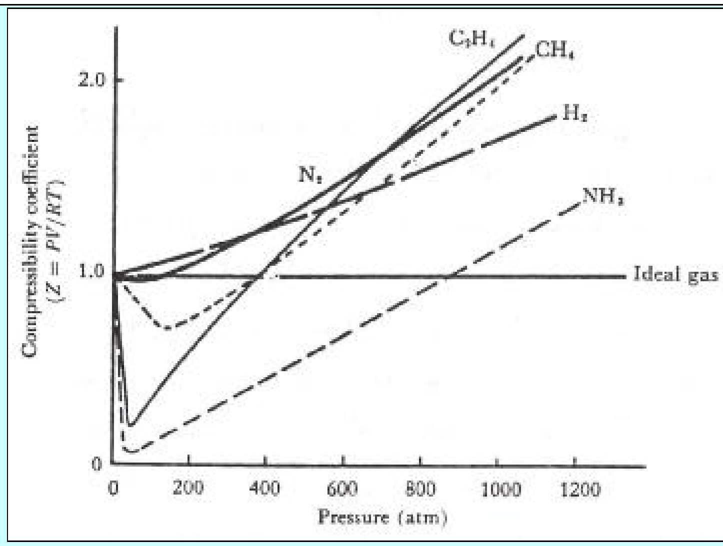
الى :

$$PV = RT - \frac{a}{V}$$

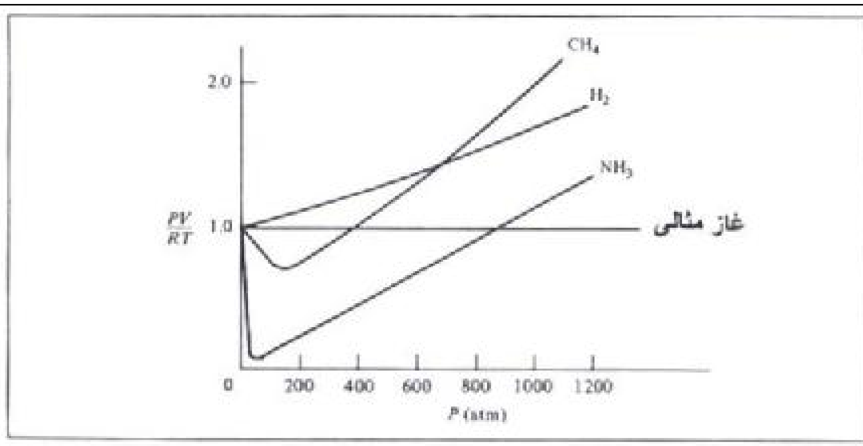
وبذلك فإنه عندما :

- يكون الضغط منخفضاً فإن حاصل ضرب PV يكون أقل من RT بكمية تساوي $\left(\frac{a}{V}\right)$.

- وعندما تزداد P، فإن V تقل، أو $\frac{a}{V}$ تزداد، وبذلك، فإن PV سوف تستمر في النقص. وهذا يوضح الإنخفاض في منحنى العلاقة بين Z مقابل P بالنسبة لغازات (NH_3, N_2, CH_4).



شكل ١٤٧ : منحنيات معامل الإنضغاط $(PV/RT = Z)$ مقابل الضغط بالنسبة لعديد من الغازات. ويتضح منها الحيود عن قانون الغاز المثالي بلغة معامل الإنضغاط حيث ينشأ انخفاض عن قيمة Z أقل من (1.0) نتيجة للتجاذب المتبادل بين الجزيئات، في حين ينتج ارتفاع في قيمته $(Z = 1.0)$ نتيجة لقوى التنافر المتبادل بين الجزيئات، إذ تكون الجزيئات ذات الحجم المتناهي في الصغر في حالة تلاصق مزدحم مع بعضها البعض.



شكل ١٤٨

ب) عند ضغوط عالية:

عندما تكون P عالية في المعادلة :

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

فإن V سوف تكون صغيرة، و يصبح الحدان $\left(\frac{ab}{V^2}, \frac{a}{V}\right)$ واللذان لهما إشارتان متضادتان، ولهما تقريباً نفس القيمة، يمكن إهمالهما لصغرهما بالمقارنة بالحدين الآخرين في الجانب الأيمن من المعادلة والتي تختصر الى :

$$PV = RT + Pb$$

وبذلك فإنه عندما يكون الضغط عالياً ، فإن حاصل ضرب (PV) يكون أكبر من المقدار (RT) بكمية تساوي (Pb) كما أنه يزداد زيادة خطية بزيادة الضغط.

ويوضح ذلك، لماذا عند ضغوط عالية، يكون حاصل ضرب PV دائماً أكبر من القيمة المتوقعة بالنسبة لجميع الغازات كما في الشكل (١٤٨).

ج) عند ضغوط منخفضة للغاية، ودرجات حرارة عالية :

- **عندما تكون P صغيرة جداً، فإن V سوف تكون كبيرة جداً.** وفي هذه الحالة :

فإن كلا من $\left(b, \frac{a}{V^2}\right)$ في معادلة فان در فالز : $PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$

يمكن إهماله لصغره، بالمقارنة بالحدين V, P وتختصر معادلة فان درفالز الى العلاقة:

$$PV = RT$$

وهي العلاقة الخاصة بالغاز المثالي.

- **وبالمثل فإنه عندما تكون درجة الحرارة عالية جداً، فإن V تصبح كبيرة جداً** (حيث أن الحجم يتناسب طردياً مع درجة الحرارة)، كما أن P سوف تكون صغيرة جداً ، ومرة ثانية نحصل على العلاقة :

$$PV = RT$$

وبذلك ، **فإنه عند ضغوط منخفضة ، ودرجات حرارة عالية**، نجد أن جميع الغازات الحقيقية تطيع قوانين الغاز المثالي.

السلوك الاستثنائي للهيدروجين والغازات النادرة :

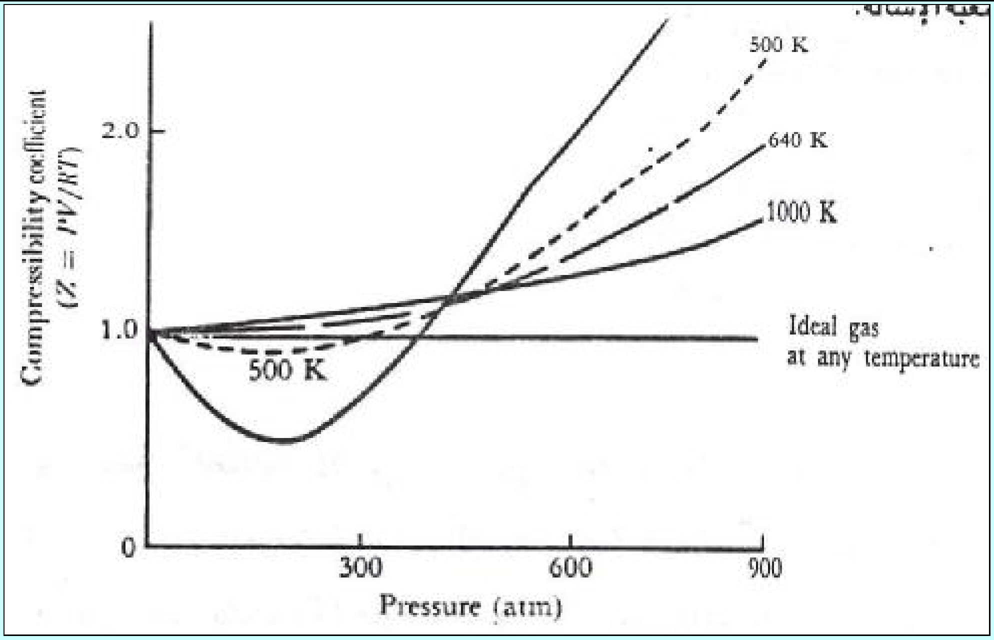
ترجع خصوصية سلوك غاز الهيدروجين (H_2) لصغر كتلته مما يؤدي الى إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات، وبالتالي يمكن إهمال $\frac{a}{V}, \frac{ab}{V^2}$ في المعادلة الأساسية لفان درفالز: $PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$

حيث أن قوى التجاذب المتبادل بين جزيئات هذه الغازات صغيرة جداً، فقد تبين أن قيم (a) لهذه الغازات صغيرة جداً، وبذلك فإن الحد $\frac{a}{V^2}$ الذي يكون تأثيره هو الغالب عند ضغط منخفض، يكون صغيراً بحيث يمكن إهماله. ولكن يكون تأثير المقدار (b) والذي يعبر عن حجم الجزيئات، هو الغالب، حتى عند ضغوط مختلفة، وبذلك تختصر معادلة فان در فالز الى الصورة :

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

$$\Rightarrow \quad PV = RT + Pb$$

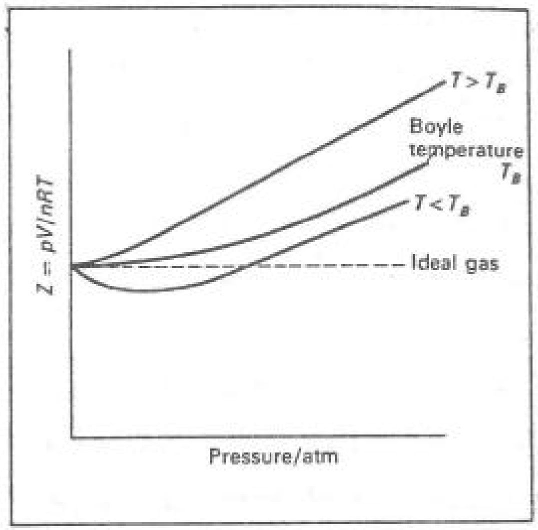
وبعبارة أخرى، يكون حاصل ضرب PV بالنسبة لبعض الغازات مثل H_2, He دائماً أعلى من المقدار RT بكمية تساوي P b، وهذا يفسر السبب في أن حاصل ضرب PV بالنسبة لغاز الهيدروجين والهيليوم، وكذلك الميثان تبدأ في الزيادة الحادة بزيادة الضغط.



شكل ١٤٩ : منحنى قيم PV/RT بالنسبة لواحد مول من الميثان عند درجات حرارة مختلفة. ويلاحظ أن قيمة Z تكون أقل من 1.0 عند ضغوط منخفضة، وتكون أكبر من 1.0 عند ضغوط عالية، ويقترب من سلوك الغاز المثالي عند درجات حرارة عالية.

وهكذا نجد أن المقدارين $\left(\frac{a}{V}\right)$, $(P\ b)$ **يؤثران في اتجاهين متضادين :**

فبينما نجد أن المقدار $\left(\frac{a}{V}\right)$ يكون أكثر أهمية عند الضغوط المنخفضة، **فإننا نجد أن المقدار (P b) هو الأكثر أهمية عند الضغوط العالية. وعند ضغوط فيما بين هاتين الحالتين** سوف يتزن أحد هذين العاملين، مع الآخر وحينئذ تتحرك نقطة النهاية الصغرى على المنحنى إلى أعلى، متجهة نحو اليسار بارتفاع درجة الحرارة، حتى تقع على خط الغاز المثالي عند درجة حرارة بويل شكل (١٥٠).



شكل ١٥٠ : أيزوثيرمات الغاز الحقيقي، موضحة درجة حرارة بويل.

وقد وجد عند درجة حرارة :

- أقل من (-172.8 ºC) أن منحنى Z – P لغاز الهيدروجين (وأقل من 200 K للميثان) سوف يظهر فيه انحناء بسيط بزيادة الضغط.
- وعند (-164 ºC) (درجة حرارة بويل) (500 K للميثان) يختفي انحناء المنحنى، ويبدأ الهيدروجين (أو الميثان) في السلوك مسلكاً أكثر من مثالي.

وقد اعتبرت الجزيئات أنها عبارة عن كرات (Spheres) والتي عندما تكون متراصة الى أقصى حد للإلتصاق، حيث تشغل (74%) من الحجم المتاح. وإذا كانت (Mw) هي الوزن الجزيئي ، (N_A) عدد أفوجادرو، (d) هي الكثافة، فإن حجم الجزيئ الواحد (Molecular Volume Vm) يصبح :

$$V_m = \frac{\pi}{6} d^3 = 0.74 \frac{Mw}{N_A d}$$

وقيمة (b) للجزيء الواحد (الحجم غير المخترق excluded volume) تساوي :

$$b = 4NV_m$$

تطبيقات على معادلة فان درفالز للغاز الحقيقي وقانون الغاز المثالي

مثال (١٨٧)

احسب الضغط الذي يؤديه 1.0 mol من بخار الماء في حجم قدره 20.0 L عند 27.0 ºC باستخدام:

أ) قانون الغاز المثالي

ب) معادلة فان درفالز:

علماً بأن قيم ثوابت فان درفالز :

$(a = 5.464\ L^2\ atm\ mol^{-2},\ b = 0.03049\ \ L\ mol^{-1})$

الحل

أ) باستخدام قانون الغاز المثالي :

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{(0.08205\ L\ atm / K\ mol)\ (300\ K)}{20.00\ L\ mol^{-1}} = 1.23\ atm$$

ب) معادلة فان درفالز

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$P = \frac{(0.08205\ L\ atm/K\ mol)\ (300\ K)}{(20 - 0.0304)} - \frac{5.464}{400\ L^2 mol^{-2}} = 1.218\ atm$$

مثال (١٨٨)

احسب الضغط المتكون من 6 mol من أول أكسيد الكربون (CO) في وعاء حجمه (3 L) عند (25 ºC)، قارن بين هذه القيمة مع تلك المتوقعة لغاز مثالي.

علماً بأن: $(R = 0.0821\ L.\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1})$ وثوابت فان درفالز هي :

$(a = 1.49\ atm.L^2\ mol^{-2},\ b = 0.0399\ L/mol^2)$

الحل

نحسب أولاً : ضغط الغاز باعتباره مثالياً :

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n\,R\,T}{V}$$

$$P = \frac{6\text{ mol} \times 0.0821\text{ L.atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298\text{ K}}{3\text{ L}}$$

$$P = 48.932\text{ atm}$$

ثانياً / نحسب ضغط الغاز باعتباره غازاً حقيقياً بتطبيق معادلة فان درفالز :

$$\left(P + \frac{a\,n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\left(P + \frac{1.49 \times (6)^2}{(3)^2}\right)\left(3 - (6 \times 0.0399)\right) = 6 \times 0.0821 \times (25 + 273)$$

$$(P + 5.96) \times (2.7606) = 146.795$$

$$P = \left(\frac{146.795}{2.7606}\right) - 5.96 = 47.22\text{ atm}$$

ونلاحظ أن قيمة الضغط في حالة الغاز المثالي (48.932 atm) أعلى منها في حالة الغاز الحقيقي (47.22 atm) والسبب في ذلك أن قوى التجاذب بين جزيئات الغاز المثالي مهملة بينما هي معتبرة في حالة الغاز الحقيقي.

مثال(١٨٩)

احسب الضغط الناتج عن 3 g من الهيدروجين H_2 في وعاء حجمه $225cm^3$ عند درجة حرارة $0\,^oC$

أ) باعتبار الهيدروجين غازاً مثالياً   ب) باعتبار الهيدروجين غازاً حقيقياً.

علماً بأن : (R = 0.0821 L . atm/mol . K) وثوابت فان درفالز هي :

$(a = 0.072\ L^2. atm/mol^2. b = 0.244 L/atm)$

و (الكتلة الذرية للهيدروجين = 1).

الحل

أ) حساب ضغط غاز الهيدروجين باعتباره غازاً مثالياً بتطبيق العلاقة :

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$P = \frac{\left(\frac{3\ g}{2 \times 1}\right) \times (0.0821\ Latm/K.mol) \times (273\ K)}{(225 \times 10^{-3}\ L)}$$

$$P = 149.42\ atm$$

ب) حساب ضغط غاز الهيدروجين باعتباره غازاً حقيقياً وذلك بتطبيق معادلة فان در فالز

$$\left(P + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\left(P + 0.244\ \frac{(1.5)^2}{(0.225)^2}\right)(0.225 - 1.5 \times 0.0271) = (1.5\ mol) \times (0.0821\ L.atm/molK) \times (273\ K)$$

$$(P + 10.84)\ (0.184) = 33.62$$

$$P + 10.84 = \frac{33.62}{0.184}$$

$$P = 182.72 - 10.84$$

$$P = 171.88\ atm$$

مثال (١٩٠)

ما الغاز فيما يلي الذي له قيمة ثابت (b) أكبر (في معادلة فان درفالز للغازات الحقيقية).

أ) He　　ب) CH_4　　ج) C_2H_2　　د) C_3H_8

الحل

الثابت (b) في معادلة فان درفالز للغازات الحقيقية يعبر عن الحجم الذاتي لمول من جزيئات الغاز.

وبالتالي فكلما زاد عدد الذرات في الجزيء تزداد قيمة (b) للغاز، وبناء عليه فإن الغاز (البروبانC_3H_8) له أعلى قيمة.

مثال (١٩١)

احسب الضغط الذي سيمارسه (2 mol) من غاز النيتروجين (N_2) في حجم قدره (1 L) عند (0 ºC) باستخدام : أ) قانون الغاز المثالي
ب) قانون الغاز الحقيقي (قانون فان درفالز).
علماً بأن $(a = 1.39\ atm.L^2\ mol^{-2},\quad b = 0.0391 L\ mol^{-2},\quad R = 0.0821)$

الحل

أ) ضغط الغاز المثالي وفقاً للقانون العام للغازات المثالية $(PV = n\ R\ T)$ يساوي (P (ideal gas) = 44.827 atm)

ب) ضغط الغاز الحقيقي (وفقاً لقانون فان در فالز : $\left(P + \frac{a\,n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$ يساوي

(P(real gas) = 43.07 atm)

ونلاحظ أن ضغط الغاز المثالي أكبر من ضغط الغاز الحقيقي لأنه في المثالي أهملت قوى التجاذب بين الجزيئات بينما أقرت في الغاز الحقيقي.

مثال (١٩٢)

لديك ثلاثة غازات خلطت في إناء سعته (10 L) لتعطي ضغطاً كلياً قدره (800 mmHg) عند (30 ºC) فإذا احتوى المخلوط على (8 g) من غاز (CO_2) و (6 g) من غاز (O_2) وكمية مجهولة من غاز N_2 احسب الضغط الجزئي لغاز النيتروجين N_2 باستخدام قانون الغاز المثالي ثم باستخدام قانون فان درفالز للغاز الحقيقي.

علماً بأن الكتل الذرية : (C = 12, N = 14, O = 16)،

$(R = 0.0821\ L.\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1})$

$(\ a = 2.5\ atm\ L^2\ mol^{-2},\ b = 0.032\ L\ mol^{-2}\ )$

الحل

أولاً / نحسب عدد المولات لغازي (CO_2, O_2) كما يلي :

$$n_{CO_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{8}{12 + (2 \times 16)} = 0.1818\ mol$$

$$n_{O_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{6}{2 \times 16} = 0.1875\ mol$$

ثانياً/ بما أن الضغط الكلي معروف فإنه يمكن حساب عدد المولات الكلي (n_t) :

$$P_t V = n_t\ RT$$

$$n_t = \frac{P_t\ V}{R\ T}$$

$$n_t = \frac{\left(\frac{800}{760} atm\right) \times 10\ L}{(0.0821\ L\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1})\ (303\ K)}$$

$$n_t = 0.4231\ mol$$

ثالثاً / نحسب عدد مولات غاز النيتروجين من عدد المولات الكلي :

$$n_t = n_{N_2} + (n_{CO_2} + n_{O_2})$$

$$n_{N_2} = n_t - (n_{CO_2} + n_{O_2})$$

$$n_{N_2} = 0.4231 - (0.1818 + 0.1875)$$

$$n_{N_2} = 0.0538\ mol$$

رابعاً/ حساب الضغط الجزئي لغاز النيتروجين من القانون العام للغازات المثالية :

$$P_{N_2}\ V = n_{N_2}\ R\ T$$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2}\ R\ T}{V}$$

$$P_{N_2} = \frac{(0.0538\ mol) \times (0.0821\ L.atm\ K^{-1}\ mol^{-1}) \times (303\ K)}{10\ L}$$

$$P_{N_2} = 0.1338\ atm$$

خامساً / حساب الضغط الجزئي لغاز النيتروجين باستخدام معادلة فان درفالز :

$$\left(P + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\left(P + \frac{(0.0538)^2 \times 2.5}{(10)^2}\right)(10-(0.0538 \times 0.032)) = 0.0538 \times 0.0821 \times (30 + 273)$$

$$\left(P + 7.2361 \times 10^{-5}\right)(9.9983) = 1.3383$$

$$P = \frac{1.3383}{9.9983} - 7.2361 \times 10^{-5}$$

$$P = 0.13378 \text{ atm}$$

مثال (١٩٣)

إذا علمت أن: ($R = 0.0821$, $a = 3.6$ atm.L^2 mol^{-2}, $b = 0.0427$ L. mol^{-2})

فاحسب ضغط (3.5 mol) من غاز ثاني أكسيد الكربون (CO_2) في إناء سعته (0.75 L) عند (22 ºC) في كل من : أ) الحالة المثالية ب) الحالة الحقيقية

الحل

أ) الحالة المثالية : (**الجواب** : 113.024 atm)

ب) الحالة الحقيقية : (**الجواب** : 62.88 atm)

مثال (١٩٤)

إذا علمت أن :

($R = 0.0821$ L . atm K^{-1} mol^{-1}, $a = 4.17$ atm.L^2 mol^{-2}, $b = 0.037$ L. mol^{-2})

احسب ضغط كتلة من النشادر وزنها 6.8 g عند درجة حرارة (- 4 ºC) إذا كانت موجودة في إناء حجمه (4 L) في الحالة : أ) المثالية ب) غير المثالية.

الحل

أ) في الحالة المثالية :

(الجواب : 2.20849 atm)

ب) في الحالة غير المثالية (السلوك غير المثالي باستخدام معادلة فان درفالز) :

الجواب : (2.175 atm)

مثال (١٩٥)

احسب باستخدام معادلة فان درفالز ضغط (1 mol) من غاز الأكسجين (O_2) في إناء سعته (1 L) عند (0 ºC) ، علماً بأن : ($R = 0.0821$ L. atm K^{-1} mol^{-1}) وثوابت فان درفالز : ($a = 1.136$ atm. L^2 mol^{-2}, $b = 0.03183$ L. mol^{-2})

الحل

الجواب : (22.01417 atm)

مثال (١٩٦)

احسب ضغط (2 mol) من غاز النشادر (NH_3) في إناء حجمه (5 L) عند (27 ºC) باستخدام معادلة فان درفالز. علماً بأن ثوابت فان درفالز :

($a = 4.17$ atm L^2 mol^{-2}, $b = 0.037$ L mol^{-2}, $R = 0.0821$ L. atm K^{-1} mol^{-1})

الحل

الجواب : (9.33 atm)

مثال (١٩٧)

احسب ضغط مول واحد من غاز الإيثانول (C_2H_5OH) عند (85 ºC) في إناء حجمه 35 L ، باستخدام : **أ) معادلة الغاز المثالي** **ب) معادلة فان درفالز**

إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

إذا علمت أن : $(R = 0.0821\ L.\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1})$ وثوابت فان درفالز :

$(a = 12.02\ atm\ L^{2}\ mol^{-2}), (b = 0.84\ L.\ mol^{-2})$

الحل

أ) معادلة الغاز المثالي (**الجواب** : (0.851 atm)
ب) معادلة فان درفالز (**الجواب** : (0.840 atm

الفصل السادس

إسالة الغازات - الثوابت الحرجة للغازات

إسالة الغازات

Liquefaction of Gases

يمكن إسالة غاز ما عند درجات الحرارة المنخفضة بتأثير الضغط، ومن ثم تقليل الحجم، وتقريب بعض الجزيئات الى بعضها الآخر حتى تصبح قوة التجاذب التي بينها فعالة، وقد أمكن إسالة الغازات كلها بهذه الطريقة.

درجة الحرارة الحرجة

Critical Temperature

يوجد لكل غاز درجة حرارة، بحيث أنه أعلى منها لا تكون قوى التجاذب قوية لدرجة تكفي لكي تحدث سيولة مهما كان الضغط كبيراً. **وتعرف درجة الحرارة هذه بدرجة الحرارة الحرجة للمادة، ويشار إليها بالرمز (T_c).**

وتعرف درجة الحرارة الحرجة بأنها درجة الحرارة التي لا يمكن إسالة الغاز عند درجة حرارة أعلى منها مهما كان الضغط المؤثر كبيراً أو هي الدرجة التي تكون المادة عند درجات حرارة أعلى منها فقط في حالة غازية.

وفوق درجة الحرارة الحرجة تكون حركة الجزيئات عنيفة، لدرجة أنه مهما كان الضغط عالياً، فإن الجزيئات تشغل كل الحجم المتاح على هيئة غاز. وتعتمد قيمة درجة الحرارة الحرجة على مقدار قوى التجاذب بين الجزيئات.

الضغط الحرج Critical Pressure :

الضغط الحرج هو أقل ضغط ضروري (يجب أن يبذل) لإسالة الغاز عند درجة الحرارة الحرجة.

وفوق درجة الحرارة الحرجة فإنه لا يمكن لأي كمية من الضغط أن تحدث سيولة.

فمثلاً فوق (647 K) أي (374 °C) يوجد (H_2O) فقط في الحالة الغازية. وتوضح درجة الحرارة الحرجة العالية أن قوى التجاذب بين جزيئات الماء القطبية تكون كبيرة، لدرجة أنه عند (647K)، يمكنها أن تحدث إندماجاً. وقوى التجاذب بين جزيئات (CO_2) تكون أقل من تلك الموجودة بين جزيئات الماء، ولا يمكن إحراز

السيولة فوق (304 K) أي (31 °C). وفي الحالة القصوى للهيليوم، تكون قوى التجاذب ضعيفة لدرجة أن الهيليوم السائل يمكن أن يوجد فقط عند أقل من (5.2 K) أي (267.9 ºC -) وعند هذه الدرجة المنخفضة جداً من الحرارة، تكون الحركة الجزيئية بطيئة لدرجة أن قوى فان درفالز الضعيفة يمكنها أن تبقى الذرات مع بعضها في سائل. ومن الجدول (٢٣) فإن ترتيب تناقص درجة الحرارة الحرجة يكون أيضاً هو الترتيب الخاص بتناقص قوى التجاذب، ويمكننا أن ندرك أن درجات الحرارة الحرجة، تعطي مقياساً لقوى التجاذب بين الجزيئات.

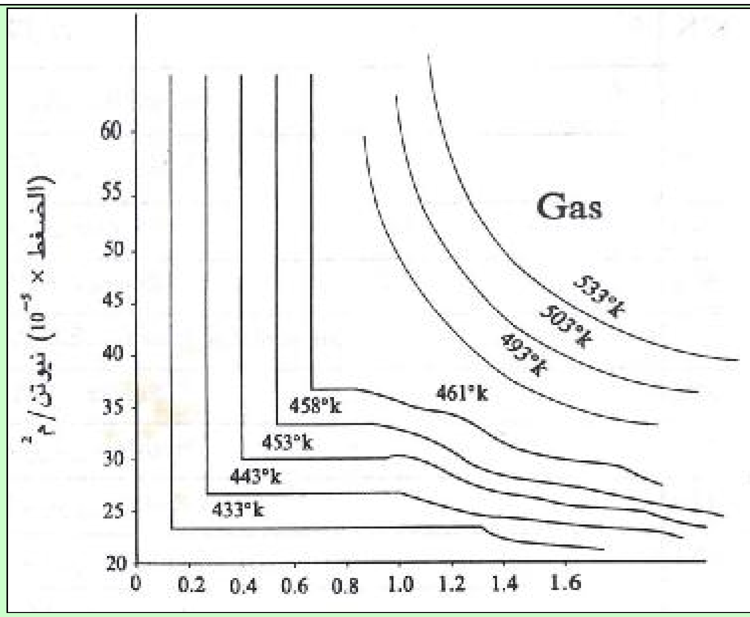
إعداد د/ عمر بن عبد الله الهزازي

جدول ٢٣ : الظروف الحرجة للغازات Critical Conditions of Gases

Compounds	T_c , K	P_c, atm	Z_c	Compounds	T_c , K	P_c, atm	Z_c
Methane ميثان	191	45.8	0.290	Methyl Alcohol الكحول الميثيلي	513	78.5	0.220
Ethane إيثان	306	48.2	0.284	Methyl Chloride كلوريد الميثيل	416	65.9	0.276
Propane بروبان	370	42.0	0.276	Methyl Ethyl Ketone	533	39.5	0.26
n-Butane بيوتان	425	37.5	0.274	Toluene التولوين	594	41.6	0.270
Iso-butane أيزوبيوتان	408	36.0	0.282	Tri-Chloro Fluoro Methane (فريون 11)	471	43.2	0.277
Pentane بنتان	470	33.3	0.268	Tri-Chloro Trifluoro Ethane (فريون 13)	487	33.7	0.274
Iso-pentane أيزوبنتان	461	32.9	0.268	بروم Bromine (Br_2)	584	102	0.307
Neo-pentane	434	31.6	0.260	Chlorine, Cl_2 كلور	417	76.1	0.276
Hexane هكسان	508	29.9	0.264	Helium (He) هيليوم	5.3	2.26	0.300
Heptane هيبتان	540	27.0	0.260	Hydrogen (H_2) هيدروجين	33.3	12.8	0.304
Octane أوكتان	569	24.6	0.258	Neon (Ne) نيون	44.5	26.9	0.307
Ethylene إيثيلين	282	50.0	0.268	Nitrogen (N_2) نيتروجين	126.0	33.5	0.291
Propylene بروبيلين	365	45.6	0.276	Oxygen (O_2) أكسجين	155	50.1	0.29
1- Butene بيوتين	420	39.7	0.276	Ammonia (NH_3) نشادر (أمونيا)	406	111	0.242
1-Pentene ١- بنتين	474	40.0	-	Carbon Dioxide (CO_2) ثاني أكسيد الكربون	304	72.9	0.276
Acetic Acid حامض الخليك	595	57.1	0.200	Carbon Monoxide (CO) أول أكسيد الكربون	133	34.5	0.294
Acetone أسيتون	509	46.6	0.237	Hydrazine هيدرازين	653	145	-
Acetylene أسيتيلين	309	61.6	0.274	Hydrogen Chloride (HCl) كلوريد الهيدروجين	325	81.5	0.266
Benzene بنزين	562	48.6	0.274	Hydrogen Sulfide (H_2S) كبريتيد الهيدروجين	374	88.9	0.284
1,3-Butadiene	425	42.7	0.270	Nitric Oxide (NO) أكسيد النيتريك	180.0	64	0.25
Cyclohexane هكسان حلقي	553	40.0	0.271	Nitrous Oxide (N_2O) أكسيد النيتروز	310	71.7	0.271
Dichloro-difluoro methane	385	39.6	0.273	Sulfur (S) كبريت	1313	116	-
Ethylene إيثيلين	282	50.0	0.268	Sulfur Dioxide (SO_2) ثاني أكسيد الكبريت	431	77.8	0.268
Diethyle Ether ثنائي إيثيل إيثر	467	35.6	0.261	Sulfur Trioxide (SO_3) ثالث أكسيد الكبريت	491	83.8	0.262
Ethyl Alcohol كحول إيثيلي	516	63.0	0.249	Water (H_2O) ماء	647	218	0.320
Ethylene Oxide أكسيد الإيثيلين	468	71.0	0.25				

الحجم الحرج
Critical Volume

الحجم الحرج هو الحجم الذي يشغله جزيء جرامي لغاز أو سائل عند درجة الحرارة الحرجة. ويوضح الشكل (١٥٠) معنى درجة الحرارة الحرجة وقد رسم فيه الضغط مقابل الحجم لجزيء غرامي من الأيزوبنتان isopentane عند درجات حرارة مختلفة.



الحجم × $١٠^{-٣}$ م^{٣}

شكل ١٥١ : علاقة الضغط – الحجم للإيزوبنتان مبين فيها الظروف الحرجة.

وتسمى الخطوط في الرسم والتي تشير الى درجة حرارة ثابتة معلومة بالمنحنيات ذات درجة الحرارة الثابتة isothermals، وعند درجة حرارة (553K = 280 °C) يكون منحنى الضغط والحجم قطعاً مخروطياً زائداً، ونرى عند درجة حرارة (473 K = 200 °C) انحرافاً في المنحنى.

تبين أنه بالقرب من ضغط يساوي (39×10^5 N/m^2) يحيد الغاز بوضوح عن مسلك الغاز المثالي وأن بعض الجزيئات قريبة من بعضها الآخر لدرجة ظهور

بعض التجاذب بينها **ولذلك يصبح الحجم الكلي للغاز أقل من حجم الغاز المثالي** الذي لا يوجد بين جزيئاته مثل هذا التجاذب كما في الشكل (١٥١).

وعند جميع درجات الحرارة التي هي أقل من = 187.8 ºC = 460.8 K) يظهر المنحنى عملياً خطوطاً أفقية كما هو مبين في المنحنيات ثابتة درجة الحرارة عند درجات أقل من (185ºC = 458 K) **وتدل هذه الخطوط الأفقية على أن زيادة متناهية في الصغر تسبب انخفاضاً كبيراً جداً في الحجم بسبب إسالة الغاز**. حيث يوجد الغاز وحده على يمين المخطط. ويتبع المنحنيات القانون العام للغازات المثالية، أما في أقصى اليسار من المخطط فيوجد السائل وحده. **ولما كانت انضغاطية السائل أقل كثيراً من انضغاطية الغاز فإن المنحنى أكثر انحداراً منه في حالة الغاز**. ويوجد كل من الغاز والسائل معاً على طول الخط المستقيم الأفقي (two phase region) وفي هذه المنطقة التي يوجد فيها الغاز والسائل معاً فإن أعلى نقطة فيها تسمى بالنقطة الحرجة (critical point) والتي تشمل على درجة الحرارة والضغط الحرجين. وجميع الغازات تعطي منحنيات شبيهة للموجود بالشكل (١٥١).

والتي تظهر فيه درجات حرارة حرجة يمكن إسالة الغاز تحتها بتأثير ضغط كاف.

ويبين الجدول (٢٣) الثوابت الحرجة لبعض المركبات.

وفي حالة وجود أبخرة مواد تكون سائلة في (أو قرب) درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي أو عندما تتغير ظروف هذا الغاز أي إذا اقتربت درجة حرارته وضغطه من الظروف الحرجة فإن سلوك الغاز سيتغير **حيث سيطرأ تغيير في تركيب الغاز الجزيئي بحيث أن جزيئاته ستقترب كثيراً عما هي عليه في الحالة الغازية** كما يستوجب وجود عامل جديد في معادلة الغاز المثالي هو معامل الإنضغاطية (Z) (compressibility factor) أو ما يسمى بالعامل (Z) حيث:

$$P\,V = Z\,n\,R\,T$$

إن قيمة العامل الجديد (Z) هذه تعتمد على طبيعة الغاز أي على :

١) ضغطه ٢) ودرجة حرارته ٣) وظروفه الحرجة.

وإن قيمة العامل الجديد تعتمد على عوامل جديدة هي :

١) الضغط المقلل reduced pressure (P_r)

٢) ودرجة الحرارة المقللة reduced temperature (T_r)

واللذين يعرفان كالآتي :

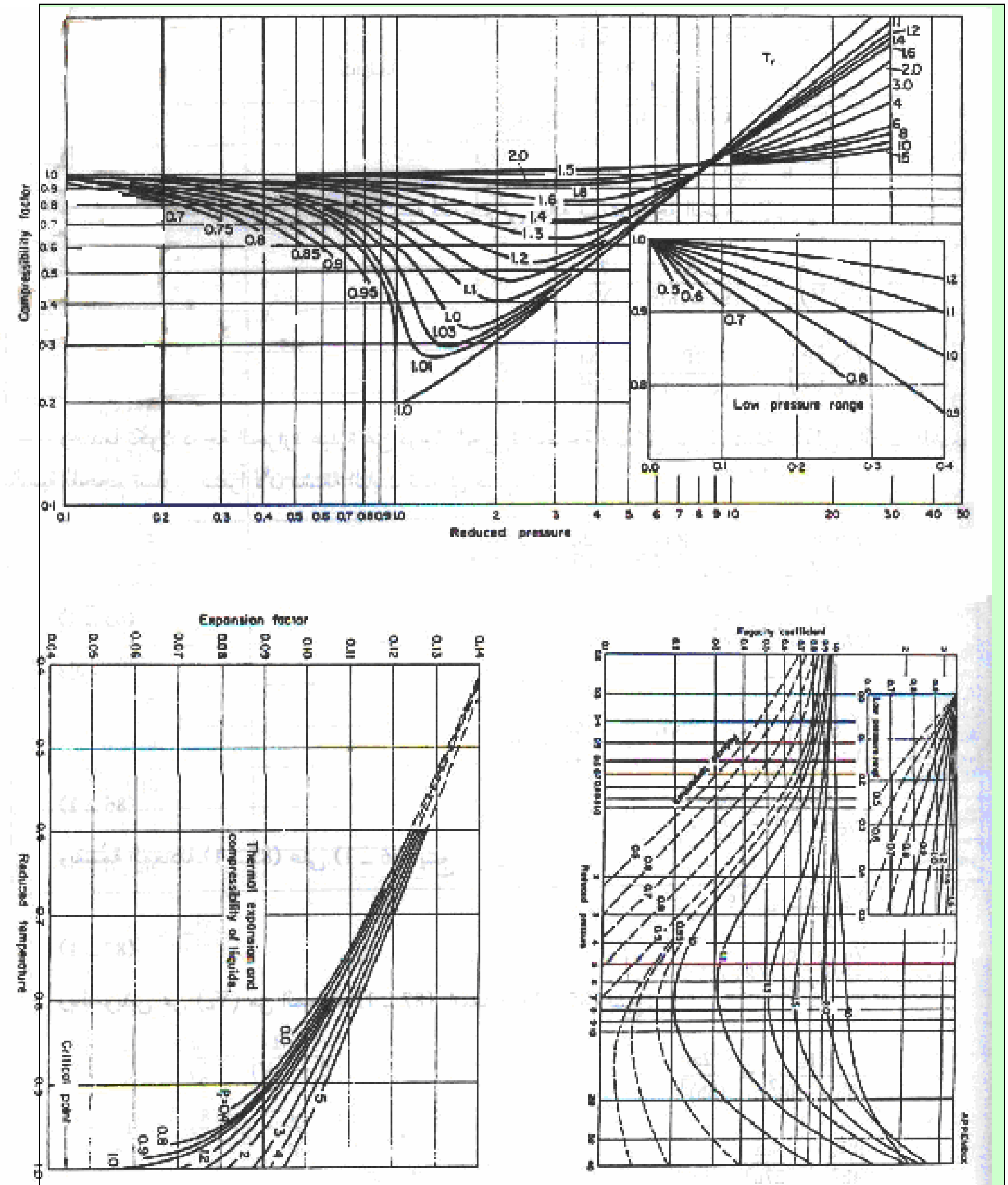
$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

من هذا يتضح أن العامل (Z) دالة للضغط المقلل ودرجة الحرارة المقللة :

$$Z = f(P_r, T_r)$$

ويتم استخراج العامل (Z) بعد معرفة كل من T_r, P_r والتعويض في الشكل التالي (١٥٢) حيث يبين العلاقة بين معامل الإنضغاطية (Z) ودرجة الحرارة المقللة (T_r) والضغط المقلل (P_r).



شكل ١٥٢ : العلاقة بين معامل الانضغاطية ودرجة الحرارة المقللة والضغط المقلل

وفي حالة زيادة الضغط المسلط على الغاز وانخفاض درجة الحرارة له فإنه سيقترب من منحنى التسييل وفي هذه الحالة فإن حجم الغاز سينخفض عن الحجم الأصلي المفروض وجوده في الضغوط الإعتيادية. ولو فرضنا أن هذا الإنخفاض سيكون بمقدار (b) فإن الحجم الجديد هو (V – b). **وأن قوى التجاذب بين جزيئين من جزيئات الغاز ستزداد وبالتالي سيزداد الضغط وأن قوى التجاذب هذه تتناسب عكسياً مع مربع حجم الجزيئين** وإن :

$$P \; \alpha \; \frac{1}{V^2}$$

وباستبدال علاقة التناسب الى مساواة فإن :

$$P = \frac{a}{V^2}$$

حيث (a) ثابت ويعتمد على طبيعة الغاز وأن الضغط الجديد هو :

$$P + \frac{a}{V^2}$$

وإن معادلة الغاز العامة الجديدة هي :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

for n moles :

$$\left(P + \frac{a\,n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

وتدعى هذه المعادلة بمعادلة فان درفالز van der Walls equation وإن (a, b) هي ثوابت فان درفالز. وهذه المعادلة هي مشابهة لمعادلة الغاز المثالي، **ولكن أضيف لها تأثير الضغط والحجم (الإنحراف عن السلوك المثالي)** وإن قيم (a, b) للغازات المثالية تساوي صفراً وبذلك تعود معادلة الغاز المثالي: PV = nRT ولقد تمت

الإشارة الى هذه المعادلة سابقاً عند دراسة حيود الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي.

إيجاد قيم ثوابت فان درفالز (a, b)

لإيجاد كل من (a), (b) نتبع الأسلوب التالي:

بضرب معادلة فان درفالز لمول واحد من الغاز :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

بـ V^2

ينتج :

$$\left(PV^2 + a\right)(V - b) = V^2RT$$

$$PV^3 - PV^2b + aV - ab = V^2RT$$

$$P(V^3 - V^2b) = V^2RT + ab - aV$$

$$P(V^3 - V^2b) = V^2RT + a(b - V)$$

$$P = \frac{V^2RT}{\left(V^3 - V^2 b\right)} + \frac{a\left(b - V\right)}{\left(V^3 - V^2 b\right)}$$

$$P = \frac{\cancel{V^2}RT}{\cancel{V^2}\left(V - b\right)} + \frac{a\left(b - V\right)}{V^2\left(V - b\right)}$$

$$P = \frac{RT}{\left(V - b\right)} + \frac{a\left(b - V\right)}{V^2(V - b)}$$

$$P = \frac{RT}{\left(V - b\right)} - \frac{a\left(V - b\right)}{V^2(V - b)}$$

$$\Rightarrow P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

وعند أخذ مشتقة المعادلة الأخيرة $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ بالنسبة للحجم في حالة ثبوت درجة الحرارة فإن :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}$$

وعندما تكون درجة الحرارة عبارة عن درجة الحرارة الحرجة فإن كل من المشتقة الأولى والثانية للضغط بالنسبة للحجم تساوي صفراً لأن مشتقة الثابت تساوي صفراً.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_C} = \frac{-RT_C}{(V_C-b)^2} + \frac{2a}{V_C^3} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{RT_C}{(V_C-b)^2} = \frac{2a}{V_C^3}$$

وإن :

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_C} = \frac{2RT_C}{(V_C-b)^3} - \frac{6a}{V_C^4} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{2RT_C}{(V_C-b)^3} = \frac{6a}{V_C^4}$$

وبقسمة المعادلة : $\frac{RT_C}{(V_c-b)^2} = \frac{2a}{V_C^3}$ على المعادلة : $\frac{2RT_C}{(V_C-b)^3} = \frac{6a}{V_C^4}$

ينتج :

$$\frac{\frac{RT_C}{(V_c - b)^2}}{\frac{2RT_c}{(V_c - b)^3}} = \frac{\frac{2a}{V_C^3}}{\frac{6a}{V_C^4}}$$

$$\frac{RT_C}{(V_c - b)^2} \times \frac{(V_c - b)^3}{2RT_c} = \frac{2a}{V_C^3} \times \frac{V_C^4}{6a}$$

$$\frac{V_c - b}{2} = \frac{V_c}{3}$$

$$3V_c - 3b = 2V_c$$

$$3V_c - 2V_c = 3b$$

$$\Rightarrow V_c = 3b$$

وبالتعويض عن (V_c) من المعادلة : $V_c = 3b$ في المعادلة : $\frac{RT_C}{(V_c - b)^2} = \frac{2a}{V_C^3}$

ينتج :

$$\frac{RT_C}{(V_c - b)^2} = \frac{2a}{V_C^3} \text{.................where } V_c = 3b$$

$$\frac{RT_C}{(3b - b)^2} = \frac{2a}{(3b)^3}$$

$$\frac{RT_C}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3}$$

$$27\, b^3 RT_C = 8\, a\, b^2$$

$$T_c = \frac{8\, a\, b^2}{27\, b^3 R}$$

$$\Rightarrow T_c = \frac{8\, a}{27Rb}$$

ومن المعادلة $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ فإن :

$$P_c + \frac{a}{V_c^2} = \frac{RT_C}{(V_c - b)}$$

$$P_c = \frac{RT_c}{(V_c - b)} - \frac{a}{V_c^2}$$

وبالتعويض في المعادلة : $P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$ **عن قيم (T_C, V_C) من المعادلتين :**

$$\left(T_c = \frac{8a}{27Rb},\ V_c = 3b \right)$$

ينتج :

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$$

$$P_c = \frac{R\left(\frac{8a}{27Rb}\right)}{3b - b} - \frac{a}{(3b)^2}$$

$$P_c = \frac{R\left(\frac{8a}{27Rb}\right)}{2b} - \frac{a}{9b^2}$$

$$P_c = \cancel{R}\left(\frac{{}^{4}\cancel{8}a}{27\cancel{R}b}\right) \times \frac{1}{\cancel{2}b} - \left(\frac{a}{9b^2}\right)$$

$$P_c = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2}$$

$$P_c = \frac{4a}{27b^2} - \frac{3a}{27b^2} \Rightarrow P_c = \frac{a}{27b^2}$$

وإن النسبة بين درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج هي :

$$\frac{T_c}{P_c} = \frac{\frac{8a}{27bR}}{\frac{a}{27b^2}}$$

$$\frac{T_c}{P_c} = \frac{8\,a}{27\,b\,R} \times \frac{27\,b^2}{a}$$

$$\frac{T_c}{P_c} = \frac{8\,b}{R}$$

$$8\,b\,P_c = R\,T_c$$

$$\Rightarrow b = \frac{RT_c}{8\,P_c}$$

وبالتعويض عن (b) بالمعادلة $P_c = \frac{a}{27b^2}$

ينتج :

$$a = \frac{27\,T_C^2\,R^2}{64\,P_c}$$

من هذا يتضح أن لـ (a) قيمة ثابتة لا تعتمد على الضغط ودرجة الحرارة وأنهما مقياس لقيمة قوى التجاذب الموجودة بين الجزيئات.

وعند تطبيق المعادلة:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

يجب اختيار الوحدات الملائمة لكل من (a) و (b) بحيث تتناسب مع وحدات الضغط والحجم وثابت الغاز.

وعند وجود عدد (n) من المولات فإن المعادلة تؤول الى :

$$\left(P + \frac{a\,n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

ومن المسائل هي حساب الضغط (P) ويسبقه حساب الثوابت (a, b) من المعادلات :

$$a = \frac{27\, T_C^2\, R^2}{64\, P_c} \quad \text{و} \quad b = \frac{RT_c}{8\, P_c}$$

مثال (١٩٨)

أريد حساب ضغط الأمونيا (NH_3) المتولد من مولين (2 moles) والذي يشغل حجماً مقداره (5 L) وعند درجة (27 ºC)

الحل

باستعمال المعادلة:

$$\left(P + \frac{a\,n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

ينتج :

$$\left(P + \frac{a\,n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$P + \frac{a\,n^2}{V^2} = \frac{nRT}{V - nb}$$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{a\,n^2}{V^2}$$

ومن جدول الظروف الحرجة للغازات (جدول ٢٣)، نجد أن الظروف الحرجة لغاز الأمونيا هي : $P_c = 111$ atm , $T_c = 406$ K

ومن هنا نستعمل الوحدات العالمية حيث تكون وحدات الضغط بـ N/m^2 وإن :

$$P_c = 111 \text{atm} \times 101325 \frac{N/m^2}{\text{atm}} = 1.125 \times 10^7\ N/m^2$$

والحجم بوحدة المتر المكعب :

$$V = 5 \text{ Liter} = 5 \times 10^{-3}\ m^3$$

ولإيجاد قيم كل من (a, b) نعوض في المعادلتين :

$$a = \frac{27\,R^2\,T_C^2}{64\,P_c} \quad \text{و} \quad b = \frac{RT_c}{8\,P_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8\,P_c}$$

$$b = \frac{406\ K \times 8.314\ J/Kmol}{8 \times 1.1247 \times 10^7\ N/m^2} = 3.7515 \times 10^{-5}\ J.m^2/N.mol$$

but J = N.m

$$\therefore\ b = 3.7515 \times 10^{-5}\ m^3/mol$$

$$a = \frac{27\,T_C^2\,R^2}{64\,P_c}$$

$$a = \frac{27 \times (406\ K)^2 \times \left(8.314\frac{J}{K.\ mole}\right)^2}{64 \times 1.1247 \times 10^7 (N/m^2)} = 0.4274\frac{J^2\ m^2}{N.\ mol^2}$$

$$a = 0.4274\frac{N.m^4}{mol^2}$$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{a\,n^2}{V^2}$$

$$P = \frac{2 \times 8.314 \times 300}{(5 \times 10^{-3}) - (2 \times 3.7515 \times 10^{-5})} - \frac{4 \times 0.4274}{25 \times 10^{-6}} = 9.445\ N/m^2$$

وأما في حالة استعمال معادلة الغاز المثالي :

$$PV = nRT$$

$$P \times 5 \times 10^{-3} = 2 \times 8.314 \times 300$$

$$P = 9.977\ N/m^2$$

وهذا يدل على انخفاض الضغط في حالة الغاز الحقيقي نتيجة لقوى التجاذب الموجودة بين جزيئات الغاز.

مثال (١٩٩)

احسب حجم الخزان اللازم لخزن (250 Kg) من غاز النيتروجين (N_2) عند ضغط مقداره (8.68 atm) ودرجة حرارة مقدارها (25 ºC).

أ) باستعمال القانون العام للغاز المثالي

ب) باستعمال معامل الإنضغاطية (Z) .

T_r	P_r	Z
0.214	0.262	0.7
2.365	0.259	0.99
4.67	3.86	0.99
0.422	3.86	0.4

علماً بأن درجة الحرارة للنيتروجين (126 K) درجة مطلقة والضغط الحرج له هو (P_c = 33.5 atm) ، (الكتلة الذرية : N = 14)

الحل

أ) الوزن الجزيئي للنيتروجين هو (28 g/mol) وباستعمال معادلة الغاز المثالي :

$$PV = nRT$$

فإن عدد مولات غاز النيتروجين (n) هي :

$$n = \frac{m}{Mw} = \frac{250 \times 10^3 g}{28\ g\ mol^{-1}} = 8.9286 \times 10^3\ mol$$

وبالتعويض في معادلة الغاز المثالي وباستخدام الوحدات العالمية حيث تكون قيمة ثابت الغاز (R) هي (8.314 J/K. mol)) لذا يجب تحويل الضغط من وحدة الجو الى نيوتن/م٢ (N/m^2):

$$\because 1\ atm = 1.01325 \times 10^5\ N\ m^{-2}$$

$$P = 8.68 \times 1.01325 \times 10^5 = 8.7950 \times 10^5\ N/m^2$$

$$P = 33.5 \times 1.01325 \times 10^5$$

$$P = 3.3944 \times 10^6\ N/m^2$$

$$PV = nRT$$

$$8.765 \times 10^5 \times V = 8.9286 \times 10^3 \times 8.314 \times 298$$

$$V = 25.152\ m^3$$

وهو حجم الخزان.

ب) معادلة الغاز الحقيقي هي :

$$PV = Z\,nRT$$

$$Z = f(P_r T_r)$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{8.7950 \times 10^5}{3.3944 \times 10^5} = 0.2591$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{298}{126} = 2.3651$$

ومن الجدول المرفق بالسؤال نجد أن قيمة معامل الإنضغاطية (Z) هو (0.99) بعد تطبيق قيمتي الضغط ودرجة الحرارة المقللين(P_r, T_r) ومن تطبيق معادلة الغاز الحقيقي فإن :

$$8.795 \times 105 \times V = 8.9286 \times 10^3 \times 0.99 \times 8.314 \times 298$$

$$\Rightarrow V = 24.9005\ cm^3$$

حجم الخزان اللازم.

ومن هذا نجد أنه نتيجة لقوى التجاذب الموجودة بين جزيئات الغاز فإن حجم الغاز الحقيقي يقل عن حجم الغاز المثالي بمقدار :

$$\Delta V = 25.1520 - 24.9005 = 0.2515\ m^3$$

مثال (٢٠٠)

أ) باستعمال معادلة فان در فالز، احسب الضغط المسلط على (100 g) من غاز أول أكسيد الكربون (CO) الموجود في إناء حجمه (5 L) وفي درجة حرارة (40 ºC).

ب) قارن تلك القيمة بالفقرة (أ) مع القيمة المحسوبة في حالة كون الغاز مثالياً.

علماً بأن الكتل الذرية (C = 12, O = 16).

الحل

أ) باستعمال معادلة فان درفالز للغاز الحقيقي فإن :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$n_{CO} = \frac{100}{44} = 2.273 \text{ moles}$$

ولحساب الثابتين (a, b) فإن :

$$a = \frac{27\,T_c^2\,R^2}{64\,P_c}$$

وقيم الظروف الحرجة يمكن استخراجها من الجدول فإن :

$$P_c = 92.7 \text{ atm} = 9.393 \times 106 \text{ N/m}^2$$

$$T_c = 304 \text{ K}$$

$$a = \frac{27\,(304)^2 \times (8.314)^2}{64\,(9.393 \times 10^6)} = 0.287 \text{ N.m}^4/\text{mol}^2$$

وبتطبيق معادلة فان درفالز :

$$\left(P + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = n\,R\,T$$

$$\left(P + \frac{0.287 \times (2.273)^2}{(5 \times 10^{-3})^2}\right)\left((5 \times 10^{-3}) - (2.273 \times 3.363 \times 10^{-5})\right) = 2.273 \times 8.314 \times 313$$

$$P = \frac{2.273 \times 8.314 \times 313}{\left((5 \times 10^{-3}) - (2.273 \times 3.363 \times 10^{-5})\right)} - \frac{0.287 \times (2.273)^2}{(5 \times 10^{-3})^2}$$

$$P = 1.201 \times 10^6 - 5.932 \times 10^4$$

$$P = 1.1416 \times 10^6 \text{ N/m}^2$$

ب) باستعمال معادلة الغاز المثالي :

$$P\ V = n\ R\ T$$
$$P \times 5 \times 10^{-3} = 2.273 \times 8.314 \times 313$$
$$P = 1.183 \times 10^{6}\ N/m^{2}$$

أي أن الضغط المثالي أكبر من الضغط الحقيقي بمقدار ($0.0414 \times 10^{6}\ N/m^{2}$) لأنه في الحالة المثالية يفترض أن الغاز في حالة عشوائية كاملة ولا وجود لقوى التجاذب بين جزيئاته لذا كان مقدار التصادمات لجزيئاته على الجدار الداخلي للإناء عالي مما يسبب زيادة الضغط. أما بالنسبة للغاز الحقيقي فإن قوى الترابط بين جزيئاته موجودة بالرغم من ضعفها مما تعرقل حركة الجزيئات بعض الشيء وبالتالي انخفاضاً في عدد التصادمات لجزيئاته على الجدار الداخلي للإناء الموجود فيه الغاز.

مثال (٢٠١)

عند صفر درجة مئوية وضغط (100 atm). إحسب وزن الأكسجين (O_2) اللازم لملء أسطوانة سعتها (100 L) مستعملاً طريقة العامل (Z) Compressibility Factor

الحل

في هذه الحالة يجب استخراج قيمة العامل (Z) والذي يعتبر دالة لكل من الضغط ودرجة الحرارة المقللين.

$$Z = f\ (T_r P_r)$$

وإن كلا من (P_r, T_r) يمثلا النسبة بين درجة الحرارة والضغط الى درجة الحرارة والضغط الحرجين على التوالي. ومن الجدول (٢٣) نجد أن :

$$P_c = 50.1 \text{ atm}$$

$$T_c = 155\ ^oK$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{100}{50.1} = 1.996$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{273}{155} = 1.761$$

وعند النظر للشكل (١٥٢) وللجزء الأعلى على التحديد نرسم خطاً عمودياً عند الضغط المقلل (1.996) ونرسم خطاً للدرجة المقللة (1.761) بين الخطين (1.80 & 1.70) وعند تقاطع الخطين نرسم مستقيماً أفقياً يقطع محور الصادات (معامل Z) ومنه نقرأ قيمة (Z).

$$Z = 0.927$$

وعند تطبيق معادلة العامل (Z) فإن :

$$P\,V = Z\,n\,R\,T$$

$$100 \times 100 = 0.927 \times \frac{m}{32} \times 0.082 \times 273$$

$$m = 15420.33 \text{ g}$$

$$m = 15.420 \text{ Kg}$$

التجربة العملية لحساب قيم الثوابت الحرجة

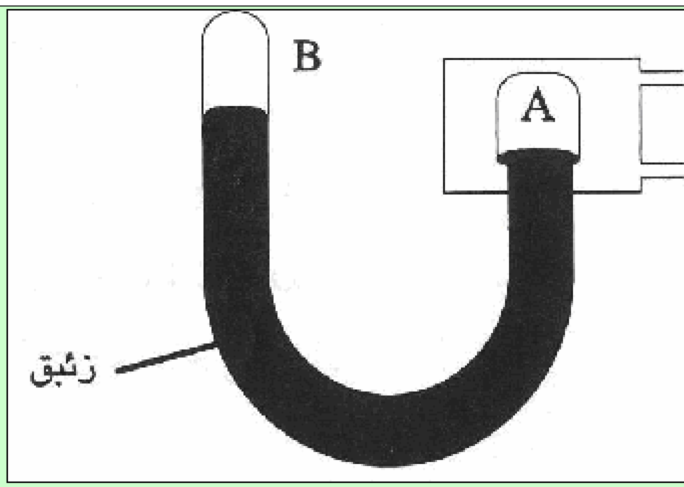
Measurement of Critical Constants

ومن الطرق الشائعة لحساب الثوابت الحرجة للغاز **استعمال طريقة آندروز** أو بطريقة **رسم العلاقة بين ضغط الغاز وحجمه** ولعمليات ثابتة درجات الحرارة isothermal process. أما الأساس في هذه العملية (تحديد الثوابت الحرجة لغاز) **فإنه يعتمد على حقيقة أنه عند درجة الحرارة الحرجة للمادة فإن كثافتي السائل (d_L) وبخاره المشبع (d_V) متماثلتين، ويتلاشى (يختفي) السطح الفاصل بينهما (المقعر أو المحدب).**

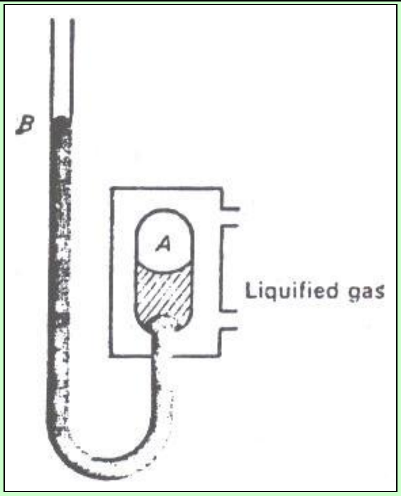
خطوات طريقة أندروز لحساب الثوابت الحرجة للغاز

تتلخص الطريقة فيما يلي :

١) توضع كمية محددة من المادة المراد قياس ثوابتها الحرجة (المادة تحت الإختبار) في البصلة (A) (أنبوبة زجاجية ملحومة قوية التحمل) المتصل بالبارومتر الزئبقي (B) في الشكل (١٥٣، ١٥٤) .



شكل (١٥٣) جهاز قياس الثوابت الحرجة للغاز



شكل ١٥٤ : تحديد الثوابت الحرجة

٢) تبرد البصلة (A) أولاً لنتمكن من التمييز بوضوح بين السائل وبخاره (بحيث يصبح سطح الإنفصال بين الغاز والسائل واضحاً).

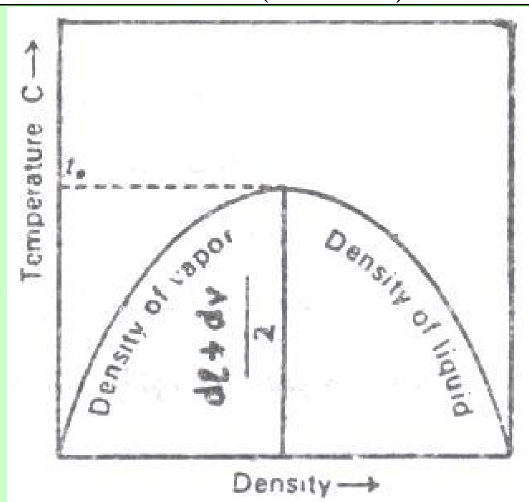
٣) ثم بعد ذلك تسخن البصلة ببطء (بالتدريج) بواسطة حمام مناسب حتى يتلاشى السطح (الحد الفاصل) الموجود بين الغاز والسائل وعندها لا يمكن التمييز بين السائل وبخاره المشبع وأن هذه الدرجة تمثل الدرجة الحرجة للغاز critical temperature (عندها تكون المادة قد وصلت الى درجة الحرارة الحرجة)

٤) عند هذه الدرجة يمكن ملاحظة الضغط المقابل لها والذي يمثل الضغط الحرج critical pressure. ويتم تحديد الضغط الحرج من قياس فرق سطحي الزئبق في المانومتر، وإضافته جبرياً للضغط الجوي.

ولتعيين قيمة الحجم الحرج باستخدام قاعدة كايليتيت، وما ثياس (Cailletet and Mathias) . وتنص القاعدة على أنه عندما تخطط علاقة بيانية بين القيم المتوسطة لمجموع كثافتي السائل والبخار المشبع لأي مادة مقابل درجة الحرارة ، فإن المخطط الناتج يكون عبارة عن خط مستقيم (الشكل ١٥٥) وتعرف كثافة كل من السائل (d_L) والبخار المشبع (d_V) المتزن معه بالكثافة عند نفس

الضغط (Orthobaric Densities) وطبقاً لقانون كايلتيت وماثياس فإن معادلة الخط هي :

$$T = a + b\left(\frac{(d_L + d_V)}{2}\right)$$



شكل ١٥٥

حيث (a, b) : ثابتان يمكن تقييمهما من المخطط، T : درجة الحرارة

وعند درجة الحرارة الحرجة يكون : $(d_L = d_V = d_C)$

حيث : d_C : الكثافة الحرجة.

وبالتعويض في معادلة كايليتيت وماثياس نحصل على الصيغة التالية :

$$T_C = a + b\, d_C$$

وبمعرفة Tc يمكن حساب قيمة dc ومنها يمكن حساب Vc

٥) لمعرفة الحجم الحرج Critical Volume المقابل لهذه الظروف في هذه الدرجة فإن كثافة المادة هذه للسائل ولبخاره المشبع تكون دالة خطية لدرجة الحرارة وكما في الشكل (١٥٦) المشابه الخاص بالأيزوبنتان Iso-pentane.

٦) وإن كثافة السائل (d_L) تكون في حالة توازن مع بخاره (dv) وهذا ما يعرف بكثافات الضغوط المصححة orthobaric densities

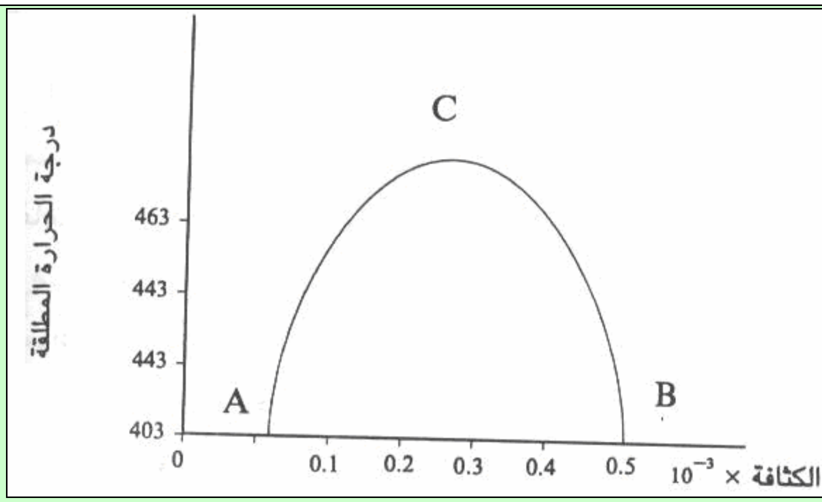
٧) وحسب قانون كاليتيت وماتيس (1886) L. Calletet and V. E Mathias فإن :

$$\frac{1}{2}\left(d_L + d_V\right) = a + bT$$

حيث أن (a, b) ثوابت وأن (T) درجة الحرارة المطلقة.

ويبين الشكل (١٥٦) العلاقة بين درجة الحرارة والكثافة للبنتان الطبيعي حيث أن الكثافات المبينة على المنحنى (AC) تمثل كثافة البخار المشبع وعلى المنحنى (BC) كثافة السائل وعند درجات حرارية مختلفة. وإن التقاء هذين المنحنيين في النقطة (C) والتي تمثل تماثل كثافة السائل مع بخاره ، وإن الكثافة في هذه النقطة تمثل الكثافة الحرجة critical density

وإن مقلوب الكثافة الحرجة يمثل الحجم الحرج critical volume لكل كيلو غرام.



شكل ١٥٦ : العلاقة بين درجة الحرارة والكثافة لسائل البنتان وبخاره

ولحساب كثافات الضغوط المصححة فإن كمية معينة من السائل توضع في أنبوبة مدرجة وتسخن لدرجة معينة. وعند هذه الدرجة يتم قياس حجم السائل وبخاره وإن :

$$W = d_V \cdot V_V + d_L \cdot V_L$$

حيث (W) كمية السائل الموضوع في الأنبوبة المدرجة.

ويتبين من المعادلة أعلاه وجود مجهولين هما (d_L, d_V) ولإيجاد القيمتين المجهولتين نأخذ كمية معينة أخرى من المادة وفي نفس الدرجة الحرارية ويقاس أيضاً حجما السائل والبخار وبحل المعادلتين نستخرج قيمتي (d_L, d_V) والتي تمثل كثافتا البخار والسائل على التوالي.

طرق إسالة الغازات
Liquefaction Methods of Gases

تختلف السوائل عن الغازات في تعبير القوى المتبادلة بين الجزيئات، ومتوسط الممر الحر للجسيمات المكونة. فبينما تكون القوى المتبادلة بين الجزيئات ضعيفة جداً في الغازات، وأن جزيئات الغاز لها حرية الوجود منفردة، وكمية الطاقة الحركية للغازات عالية جداً وجزيئاتها تكون في حركة سريعة ومتواصلة، في جميع الإتجاهات الممكنة (حركة مستمرة سريعة وعشوائية) ، فإن السوائل تتميز عن الغاز بقوة تجاذب وقوة التصاق أكبر ، وهذه القوى لا تسمح للجزيئات بأن يكون لها حركة انتقالية بنفس الحرية الموجودة في الحالة الغازية. وبذلك فإن جزيئات السائل محدودة الحركة، وأن متوسط الممر الحر لها أقصر بكثير منه في الحالة الغازية.

وعلى العموم فإن خفض درجة حرارة الغاز، يؤدي الى تقليل الطاقة الحركية للجزيئات، كما أن الضغط يؤدي في النهاية الى حدوث تلاصق بينهما، وعندئذ يمكن تحويل الغاز الى سائل.

وتتم إسالة الغازات عند الظروف التي تسمح لقوى التجاذب بين جزيئات الغاز لربط الجزيئات ببعضها البعض في الحالة السائلة. وإذا زاد الضغط على الغاز تقترب الجزيئات من بعضها ويكون تأثير قوى التجاذب كبيراً (الضغط يجلب الجزيئات في تلاصق مع بعضها البعض)، وحيث أن تأثير قوى التجاذب ستقاومه حركة جزيئات الغاز فإن خفض درجة الحرارة (التبريد) يقلل من طاقة حركة الجزيئات وبالتالي تقل سرعة الجزيئات مما يساعد على إسالة الغاز (التبريد يقلل من الضغط اللازم لعملية

التسييل) ، ومن هنا فإن الإسالة تتم عند الضغوط العالية ودرجات الحرارة المنخفضة، **ولكن يكون تأثير درجة الحرارة هو السائد الى حد كبير بالمقارنة بتأثير الضغط**، وذلك لأننا سبق وأن رأينا أن لكل غاز درجة حرارة حرجة، لا يمكن إسالة الغاز عند درجة حرارة أعلى منها مهما كانت قيمة الضغط الواقع عليه.

إن **عملية التسييل معاكسة لعملية التبخير** وأنها تعتمد على طبيعة الغاز فأبخرة المواد التي تكون سائلة في أو قرب درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي تتكثف بسهولة بالتبريد وأما المواد التي تكون سائلة في درجات حرارة منخفضة فإنها تتكثف إما بواسطة الضغط أو بالضغط والتبريد.

وقد وجد أن الضغط وحده لا يكفي لتسييل غازات معينة مثل ما يعرف بالغازات الدائمة كالأكسجين (O_2) والهيدروجين (H_2) والهيليوم (He) والنيتروجين (N_2) والتي لها درجات حرارة حرجة منخفضة جدا، **ولكن بالضغط العالي وتبريدها الى درجات حرارة أدنى من درجات حرارتها الحرجة أمكن تسييل هذه الغازات.**

ويوجد لكل غاز درجة حرارة لا يمكن إسالته فوقها مهما زاد الضغط وتعرف هذا الدرجة بدرجة الحرارة الحرجة critical temperature، والضغط الحرج critical pressure هو الضغط اللازم لإسالة الغاز عند درجة الحرارة الحرجة للغاز.

والجدول (٢٤) يمثل درجات الحرارة الحرجة والضغط الحرج لبعض الغازات.

جدول ٢٤ : قيم (P, V, and T) عند النقطة الحرجة. الغازات مرتبة حسب الكتل الجزيئية

الغاز	Pc, atm	Vc Liters/mol	Tc, K
H_2	12.8	0.070	33.3
He	2.26	0.062	5.3
CH_4	45.6	0.099	190.2
NH_3	112.2	0.072	405.6
H_2O	217.7	0.056	647.2
CO	35.0	0.090	134.4
Ne	26.9	0.044	44.8
N_2	33.5	0.090	126.0
NO	65	0.058	179
O_2	49.7	0.074	154.4
CH_3OH	78.5	0.118	513.1
HCl	81.6	0.087	324.6
Ar	48.0	0.076	150.7
CO_2	72.8	0.094	304.2
SO_2	77.7	0.123	430.4
n-C_2H_{12}	33.0	0.310	470.3
Cl_2	76.1	0.124	417
C_6H_6	47.9	0.256	561.6
Kr	54.3	0.107	209.4
Xe	57.9	0.120	289.8

تعطي درجة الحرارة الحرجة فكرة عن قوى التجاذب بين جزيئات الغاز:

- كلما زادت قوى التجاذب بين الجزيئات زادت درجة الحرارة الحرجة وبالتالي يسهل إسالتها، فمثلاً الماء قوى التجاذب بين جزيئاته قوية ودرجة الحرارة الحرجة له عالية (647.2 K) وبالتالي يسهل إسالته. وكذلك الحال مع الغازات (HCl, CO_2, NH_3) فدرجة حرارتها الحرجة مرتفعة لأن التجاذب بين جزيئاتها كبير وبالتالي يسهل إسالتها.
- فإذا كانت قوى التجاذب بين الجزيئات ضعيفة تكون درجة الحرارة الحرجة للغاز منخفضة وبالتالي يصعب إسالتها، فمثلاً الجزيئات غير القطبية مثل (H_2, N_2) درجة حرارتها الحرجة منخفضة (33.3 K, 126.1 K) وذلك لأن التجاذب بين جزيئاتها صغير، وبالتالي يصعب إسالتها.

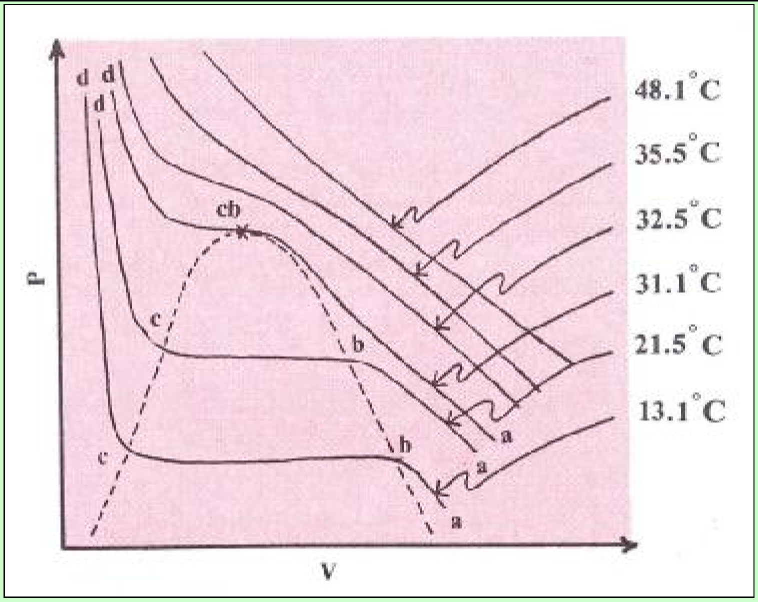
- جزيئات الغازات الخاملة مثل الهيليوم درجة حرارته الحرجة منخفضة جداً (بالنسبة للهيليوم تساوي 5.3 K) لأن التجاذب بين جزيئاتها ضعيف جداً وبالتالي يصعب جداً إسالتها.
- وبالنظر الى جدول (٢٣) يتضح أنه من الضروري تبريد كثير من الغازات الى درجة حرارة منخفضة حتى يمكن إسالتها. ويتم تبريد الغاز من خلال الإستفادة من تأثير جول وطومسون Joule – Thomson effect

وهذا التأثير يعتمد على الحقيقة التجريبية التي تنص على "أنه عند تمدد الغاز المضغوط تنخفض درجة حرارة الغاز **وذلك لأن الطاقة التي يبذلها الغاز أثناء التمدد للتغلب على قوى التجاذب بين جزيئات الغاز يتم الحصول عليها من طاقة حركة الجزيئات**، وبالتالي تنخفض درجة حرارة الغاز".

وكان العالمان جيمس جول، ووليم طومسون أول من درس هذا التأثير في الفترة ١٨٥٢-١٨٦٢م ولذلك سميت هذه الظاهرة باسميهما، وقد استخدم هذا التأثير في تبريد كثير من الغازات حتى الدرجة الحرجة وبالتالي إسالتها.

شرح آخر لتجربة العالم توماس آندروز (Thomas Andrews) لإسالة الغازات :

كانت النتائج التي توصل إليها توماس آندروز (Thomas Andrews) عام (1869) عن ثاني أكسيد الكربون هي الأساس الذي مكن من معرفة شروط إسالة غاز ما، ولقد تمثلت تجاربه بقياس التغير في حجم كمية معينة من ثاني أكسيد الكربون بتغيير الضغط عند ثبوت درجة الحرارة. ومن ثم تمثيل ذلك بيانياً بمنحنى يسمى بالمنحنى متساوي درجة الحرارة أوبالآيزوثيرم. ولقد تم رسم العلاقة بين الضغط والحجم لنفس الكمية من الغاز عند أكثر من درجة حرارة واحدة، واشتهرت هذه المنحنيات باسم آيزوثيرمات آندروز والتي يمثلها الشكل (١٥٧)، حيث يمكن ملاحظة ما يلي :



شكل ١٥٧: منحنيات آندروز متساوية درجة الحرارة، تمثل العلاقة بين ضغط وحجم كمية معينة من ثاني أكسيد الكربون عند درجات حرارة مختلفة.

أ) يسلك الغاز عند (48.1 °C) سلوكاً قريباً من سلوك الغاز المثالي ولكنه يبدأ في الحيود عنه أكثر فأكثر كلما انخفضت درجة الحرارة.

ب) عند درجات الحرارة المنخفضة تبدأ بالظهور ثلاث مناطق متميزة لكل منحنى هي المناطق التالية :

١) **المنطقة (ab) :** تمثل الحالة التي يتناقص فيها الحجم بزيادة الضغط وهي الحالة التي يكون عندها (CO_2) غازاً.

٢) **المنطقة (cd) :** وتمثل الحالة التي يتغير فيها الحجم بشكل طفيف بزيادة الضغط وهي الحالة التي يكون عندها (CO_2) سائلاً.

٣) **المنطقة (bc) :** وتمثل الحالة التي يتناقص فيها الحجم عند ضغط ثابت، وتمثل الحالة التي يبدأ فيها (CO_2) عند (b) بالتحول من غاز الى سائل والتي يكتمل فيها عند (c) تحوله الى سائل وهذا يعني أنها تمثل ظروف تحول (CO_2) من حالته الغازية الى حالته السائلة.

ج) أن الضغط الذي يبدأ الغاز عنده بالتحول الى سائل يقل كلما كانت درجة الحرارة منخفضة.

د) بناء على ما ورد في الفقرة (جـ) فإن الحجم (عند الضغط الذي تبدأ به عملية تحول الغاز الى سائل) يزداد بانخفاض درجة الحرارة.

هـ) من بدء تحول الغاز الى سائل الى نهاية هذا التحول فإن ($\Delta P = 0$) ومنه :

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta V}\right)_T = 0$$

النتائج المهمة من الملاحظات السابقة :

١) لا يمكن الحصول على الغاز سائلاً إلا عند درجة حرارة معينة (الحرجة) أو أدنى منها. وهذا ما جعل آندروز يستنتج أن لكل غاز درجة حرارة معينة يستحيل للغاز أن يتحول الى سائل عند درجة حرارة أكبر منها مهما كان الضغط، وغالباً ما تكون هذه الدرجة منخفضة، ولهذا السبب وحيث لم يكن ممكناً إسالة بعض الغازات مثل الهيدروجين، والنيتروجين والأكسجين والآرجون والميثان فإنها سميت بالغازات الدائمة على الرغم من أن سبب عدم الإمكانية لم يكون في كونها دائمة بالطبع ولكن لأن الإمكانات التقنية المتاحة حينئذ لم تكن بقدر يمك من الوصول الى درجات الحرارة المنخفضة جداً التي يمكن للغاز عندها أو عند أقل منها أن يتحول الى سائل باستخدام الضغط المناسب.

٢) تسمى درجة الحرارة الحرجة التي لا يتحول الغاز عند أعلى منها الى سائل باستخدام الضغط المناسب بدرجة الحرارة الحرجة للغاز (gas critical temperature) ويسمى أقل ضغط مستخدم للإسالة عند هذه الدرجة بالضغط الحرج في حين أن حجم الغاز عند هذه الظروف يسمى بالحجم الحرج.

وأخيراً يمكن بالنظر الى النظرية الحركية للغازات إعطاء تفسير لموضوع إسالة الغازات يستند الى هذه النظرية. فالفرق الهام بين الحالتين السائلة والغازية لثاني أكسيد الكربون يكمن بشكل أساسي في اختلاف قوى التجاذب بين الجزيئات في

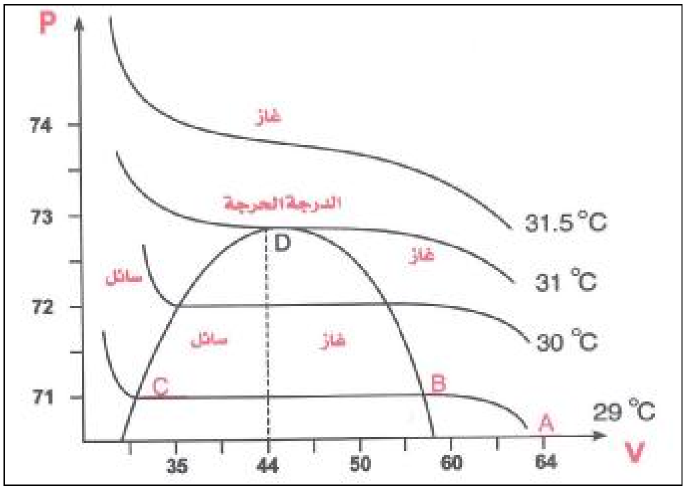
الحالتين، ولا شك أنها أعلى في الحالة السائلة منها في الحالة الغازية. ولذلك يمكن القول أن تحويل الغاز الى سائل يتم ببساطة عبر زيادة قوى التجاذب بين الجزيئات الأمر الذي يمكن انجازه عبر تقليل المسافة بين الجزيئات وهذا يتحقق بزيادة الضغط، ولكن في نفس الوقت وحتى لو قلت المسافة بين الجزيئات بزيادة الضغط فإن طاقة حركة الجزيئات ستظل كما هي لأنها لا تعتمد إلا على درجة الحرارة حيث :

$$\overline{ke} = \frac{3}{2}RT$$

ولكون قيمة الطاقة الحركية ذات دلالة معينة على قدرة الجزيء على الحركة الحرة المستقلة فإن معنى ذلك أن هنالك مقادير معينة من الطاقة الحركية متى كانت عليها الجزيئات فإنها ستستمر في الحركة الحرة المستقلة مستعصية عند هذه المقادير التحول الى سائل، ولهذا السبب فإذا كانت درجة الحرارة ذات قيمة تجعل قيمة الطاقة الحركة بالقدر أو بأعلى من القدر المطلوب لاستمرارية الحركة فإن الغاز عند هذه الدرجات لن يتحول الى سائل. ولذلك فإن درجة الحرارة التي تصل عندها أو عند أقل منها الطاقة الحركية للجزيئات الى مقادير أقل من مقدار الطاقة اللازمة لاستمرارية الحركة هي نفسها درجة الحرارة الحرجة سالفة الذكر. مما يعني أن العامل الحاسم في إسالة الغازات هو عامل درجة الحرارة يليه عامل الضغط.

تطبيق على تجربة العالم توماس آندروز (Thomas Andrews) **لإسالة الغازات** (1869)

قام العالم أندروز بدراسة العلاقة بين الضغط والحجم لغاز ثاني أكسيد الكربون عند درجات حرارة مختلفة فتوصل الى نتائج تظهر من خلال الرسم التالي. اشرح هذا الرسم.



١) من النقطة (A-B) يقل الحجم بازدياد الضغط ، وهذا يتناسب مع قانون بويل.

٢) من النقطة (B-C) يبدأ الغاز بالتحول الى حالة سائلة (يكون في صورة مخلوط من الغاز والسائل)، حيث يقل الحجم ذاتياً مع ثبوت الضغط.

٣) بعد النقطة (C) يتحول الغاز الى سائل.

٤) كلما زادت درجة الحرارة تقل المسافة بين (B-C) حتى نصل الى درجة الحرارة (31 °C) عندها تلتقي عند النقطة D وعندها لا يتحول الغاز الى سائل ولذلك سميت هذه الدرجة بدرجة الحرارة الحرجة.

٥) عند درجة حرارة أعلى من الدرجة الحرجة (31 °C) لا يتحول الغاز الى سائل.

ومن هنا فإنه يمكن إسالة غاز CO_2 عند درجة حرارة أقل من (31 °C) بزيادة الضغط. ولكن لا يمكن إسالة غاز CO_2 عند درجة حرارة أعلى من (31 °C) مهما زاد الضغط.

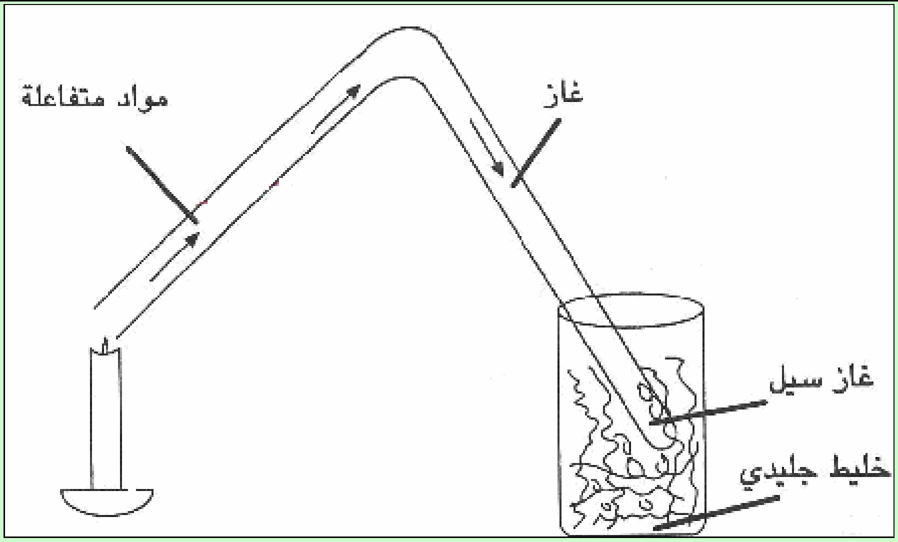
طرق التسييل
Liquefaction Methods

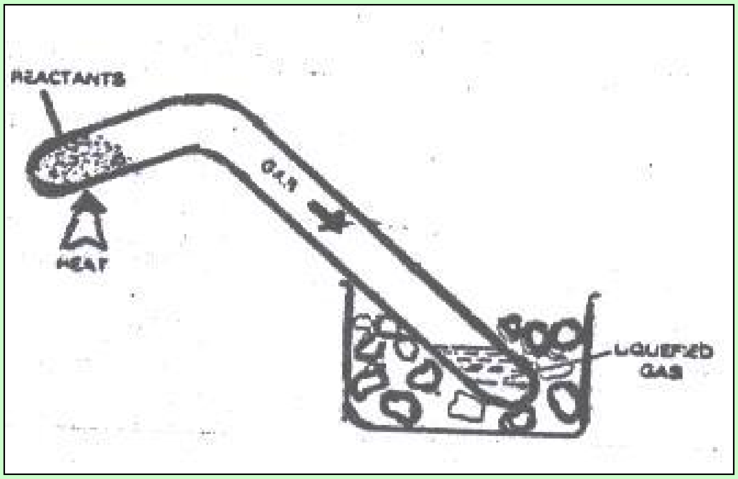
أ) طريقة فاراداي
Faraday's Method

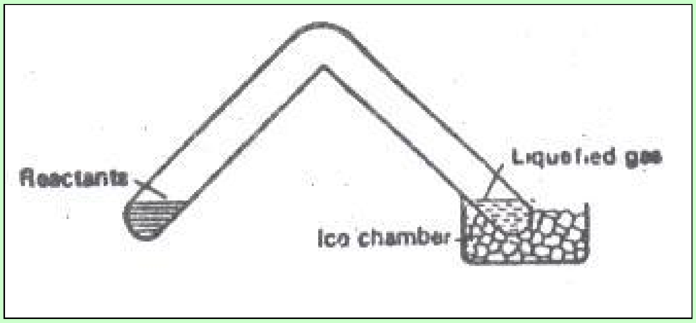
كان فاراداي، عام (1823)، أول من قام بدراسة منتظمة لإسالة الغازات (أول من حاول الربط بين التبريد، والضغط لإسالة الغازات المختلفة)، حيث تمكن من اسالة العديد من الغازات مثل ثاني أكسيد الكربون CO_2 وثاني أكسيد الكبريت SO_2 وأكسيد النيتروجين NO وغاز الكلور Cl_2 وغيرها وذلك بزيادة الضغط وخفض درجة الحرارة، واستخدام مخاليط مبردة. ولقد استخدم فاراداي الجهاز المبسط الموضح بالشكل (١٥٨).

ولقد استعمل أنبوبة زجاجية على شكل حرف (V) حيث يحضر الغاز بوضع المادة في أحد طرفيها وتسخينها في حين يكون الطرف الآخر مغموساً في وعاء به ثلج أو مخلوط مبرد. وعند تصاعد الغاز داخل الأنبوبة نتيجة التسخين نلاحظ زيادة في الضغط ويهرب الغاز الى الطرف الآخر من الأنبوبة والمغموس في المخلوط المبرد، فيتحول جزء من الغاز نتيجة لزيادة الضغط وانخفاض درجة حرارته الى الحالة السائلة (يسال الغاز تحت تأثير ضغطه الذاتي).

ولقد تمكن فاراداي بهذه الطريقة البسيطة من إسالة بعض الغازات مثل $HCl, Cl_2, H_2S, CO_2, SO_2, NH_3$...الخ ولكنه فشل في إسالة بعض الغازات مثل He, H_2, N_2, O_2 بالرغم من أنه أثر عليها بضغوط عالية جداً (حتى 3000 atm) ولذلك عرفت بالغازات الدائمة permanent gases كما فشلت الجهود التي قام بها آخرون لتسييل هذه الغازات وغيرها بالرغم من الوصول الى ضغوط عالية جداً **والسبب في ذلك يعود الى أن قوى الترابط بين جزيئات هذه الغازات ضعيفة جداً** (قيمة الثابت (a) لمعادلة فان درفالز منخفضة).







شكل ١٥٨ : جهاز فاراداي لإسالة الغازات.

وقد استطاع أندراوس(Andrews 1869) أن يبين أن لكل غاز ظروف خاصة في درجة حرارية وضغط وهذه تدعى بالظروف الحرجة، وبعد اكتشافه للظاهرة الحرجة توصل الى استنتاج وهو أنه لا بد من تبريد الغاز الى مادون درجة حرارته الحرجة قبل إسالته (يلزمها تبريد حاد وضغط عال الى حد بعيد)، وفي **حالة عدم الوصول الى درجة الحرارة الحرجة فإن الغازات الدائمة لا تتحول الى حالة سائلة مهما كان الضغط المسلط عليها.** وأن الغازات التي استطاع فاراداي تسييلها لها درجات حرجة مقاربة لدرجات حرارة الجو الاعتيادي.

ومن هنا فقد فسر **آندروز** السبب في فشل فاراداي في إسالة ما يعرف بالغازات الدائمة **بأن فاراداي فشل في إسالتها لأن درجة حرارتها الحرجة منخفضة جداً** ولم يتمكن من الوصول الى هذه الدرجة الحرجة حينذاك لانخفاضها الكبير.

طريقة بكتيت

Pictet Method (1877)

نجح العالم بكتيت (1877) في إسالة الأكسجين (O_2) والهيدروجين(H_2) لأول مرة وأوضح أنهما لم يعودا دائمين، وذلك بتطبيق مبدأ الشلالات (أو متوالية من التبريد (بطريقة تتابعية في التبريد **بإعادة الضغط والتبريد**). فعند تبخير سائل غازي (غاز مسال) تبخيراً سريعاً أمكن الوصول الى درجة حرارة منخفضة، فمثلاً عند (تبخير ثاني أكسيد الكبريت السائل) أمكنه الحصول على درجة حرارة (-56 °C) وهذه الدرجة كافية (لإسالة غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2) ، وعند (تبخير CO_2) أمكنه الوصول إلى درجة حرارة (-130 °C) وهذه الدرجة كافية لإسالة غاز الأكسجين (O_2) المضغوط. وقد أمكنه باستخدام طريقة الشلالات (إعادة الضغط والتبريد) التوصل الى درجات حرارة أدنى من ذلك، وأدنى درجة حرارة أمكنه التوصل إليها كانت (- 218 °C) للأكسجين وذلك بتبخير الأكسجين السائل و (- 228.71 °C).

ولكن هذه الدرجة أعلى بكثير من درجة الحرارة للنيون Ne (T_C = - 228.71 °C) والهيدروجين (T_C = - 239.9 °C) والهيليوم (T_C = - 267.84 °C).

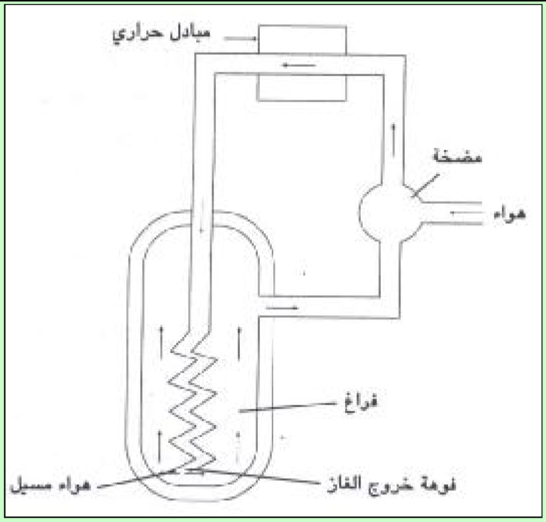
وللتوصل الى هاتين الدرجتين المنخفضتين تستخدم طريقة التتابع (الضغط – التبريد) المستمر بإحدى الطريقتين التاليتين :

١) طريقة ليند وهامبسون (Lind and Hampson's Method) (١٨٩٥م) بتطبيق تأثير جول طومسون (Joule – Thomson Effect) لإحداث التبريد **(بضغط الغاز ثم السماح له بالتمدد فتقل درجة حرارة الغاز).**

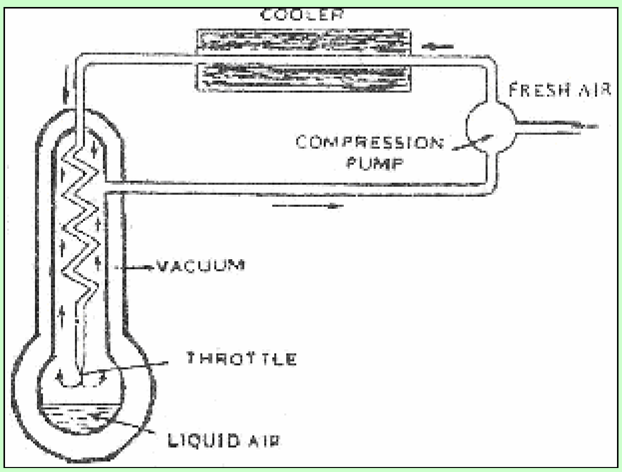
٢) طريقة كلود وهيلان (Cloud's and Haylan's Method) والتي تعتمد على إحداث التبريد نتيجة للتمدد الأدياباتي الفجائي (Adiabatic Expansion).

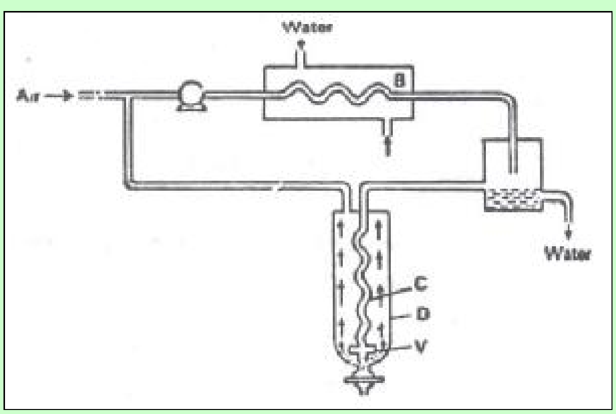
الطريقة الأولى : طريقة ليند و هامبسون Lind-Hampson's Method

تعتمد طريقة ليند وهامبسون على تأثير جول- طومسون والذي ينص على **أنه عندما يسمح لأي غاز موجود تحت ضغط عال بالتمدد المفاجيء في منطقة ذات ضغط منخفض، فإن درجة حرارته سوف تنخفض. ويبرد الغاز بسبب حقيقة أنه أثناء التمدد سوف تستغل الطاقة الحركية للغاز المتمدد في التغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات حيث أن الغاز يقوم بشغل داخلي.** والشكل (١٥٩، ١٦٠) يوضح الجهاز الذي استخدمه ليند في إسالة الهواء.



شكل ١٥٩ : طريقة لند لتسييل الهواء





شكل ١٦٠ : جهاز ليند لإسالة الهواء.

استطاع ليند تسييل الهواء وذلك بالتمدد المفاجئ للغاز المضغوط تحت ضغوط عالية مما ينتج عنه انخفاضاً في درجة حرارة ذلك الغاز. إن جزيئات الغاز الموجودة تحت ضغط عال تكون متقاربة بعضها من البعض الآخر مما يستوجب وجود قوى تجاذبية بين هذه الجزيئات وعندما يسمح لهذا الغاز الموجود تحت ضغط عال بالتمدد بمساحة يكون فيها الضغط أقل فإن جزيئات هذا الغاز تحاول فك الإرتباط فيما بينها ويتم ذلك بامتصاص كمية كبيرة من الطاقة وفي نفس الغاز مما ينتج عن ذلك انخفاضاً في درجة حرارة ذلك الغاز.

الخطوات :

١- ينقى الهواء المراد تبريده من ثاني أكسيد الكربون CO_2 والمواد العضوية والرطوبة

٢- يضخ الهواء في أنبوبة حلزونية (جهاز ضغط (compressor) حيث يضغط الى ضغط حوالي (200 atm) (يزيد عن (2.00×10^7 N/m^2) ونتيجة لارتفاع الضغط فإن درجة حرارة الهواء تزداد (تتولد حرارة أثناء الضغط). وأثناء عملية الضغط فإن أي بخار للماء موجود في الهواء سوف يتكثف ويزاح .

٣- ولما كان الغرض من هذه العملية تخفيض درجة الحرارة وليس زيادتها فإن هذا الهواء الذي ارتفعت درجة حرارته يتم التخلص من حرارته حيث يمرر في مبادل حراري heat exchanger (أنابيب نحاسية حلزونية مبردة) لتخفيض درجة الحرارة. حيث يمرر هذا الهواء في أنبوب حلزوني (c) ينتهي بفوهة صغيرة جداً لينتهي بالمحيط ذي الضغط المنخفض (الغرفة D) ليصل ضغطها الى حوالي (1 atm) وذلك بضبط الصمام (V) (العملية هنا هي عملية تمدد مفاجئ). ونتيجة للتمدد سوف تهبط درجة حرارة الغاز (تنخفض درجة حرارة الهواء) الى حوالي (78 - °C). **والسبب في تخفيض درجة الحرارة أنه عند عملية التمدد سوف يستغل الغاز**

جزءاً من طاقته الداخلية للتغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات الناشئة عن الضغط العالي، فيبرد الهواء.

٤- يمرر الهواء الذي تم تبريده بهذه الطريقة مرة ثانية فوق الحلزونات النحاسية (c) وبهذه الطريقة سوف يؤدي الى تبريد الغاز الداخل الى درجة أقل حتى قبيل تمدده.

٥- بعد إتمام الدورة عدة مرات (يعود الى الضاغطة (compressor) تعاد العملية مرة ثانية وثالثة ...الخ حتى الوصول الى الضغط ودرجة الحرارة الحرجين حيث يتحول الى سائل)، فإن درجة حرارة الغاز المتمدد سوف تصبح منخفضة للغاية لدرجة أن الهواء السائل سوف يتدفق عبر الصمام (V). أما الهواء الذي لم يتكثف بعد، فإنه يعاد مرة ثانية الى جهاز الضغط حيث تكتمل الدورة.

ولقد نجح ليند في إسالة بعض الغازات مثل (N_2, O_2) وأما في حالة كل من الهيدروجين والهيليوم (He, H_2) لا يمكن إسالتها عند ظروف درجة الحرارة العادية حيث أن قوى التجاذب بين جزيئاتها منخفضة لذلك فإن هذه الغازات صعبة الإسالة كما **وأنها تسلك سلوكاً شاذاً عن السلوك المعتاد للغازات الأخرى حيث تبين فيما بعد أنه بزيادة الضغط ترتفع درجة حرارتهما عند التمدد المفاجيء (بينما بردت معظم الغازات أثناء تمددها، إلا أن غازي الهيدروجين والهيليوم قد سخنا)** وإن هذه الغازات يمكن تبريدها بتأثير جول- طومسون (Joule Thomson – Effect). حيث تبين بالفحص أنه يمكنهما أن يسلكا نفس مسلك الغازات الأخرى إذا كانا قد تم تبريدهما، قبل التمدد الى مادون درجتي حرارة تحولهما حيث درجة حرارة التحول للهيدروجين H_2 (- 80 °C) ، وللهيليوم He (- 240 °C).

الطريقة الثانية لتسييل الغازات :طريقة كلود – هيلان
Cloud – Haylan's Method

في هذه الطريقة يسمح للهواء المضغوط لكي يعمل شغلاً ميكانيكياً أثناء تمدده الأدياباتيكي (الأدياباتي) حيث يكون الغاز معزولاً حرارياً. إذ يضغط الغاز الى حوالي (200 atm) ثم بعد ذلك يسمح له بالتمدد ضد مكبس يحبسه. وأثناء التمدد ضد المكبس، فإن على الغاز أن يقوم بشغل ميكانيكي (شغل خارجي). ونتيجة لهذا الشغل سوف تزول الطاقة الحركية لجزيئات الغاز، وتنخفض بالتالي درجة حرارته، ثم يقسم الغاز المنبثق الى تيارين – حيث يسمح لأحدهما بالتمدد ضد المكبس (يعمل شغلاً خارجياً)، ويمرر الآخر خلال جهاز خانق (ضيق جداً) ثم يسمح له بالتمدد حيث تهبط درجة حرارته بتأثير جول- طومسون (يعمل شغلاً داخلياً).

وتعتبر طريقة كلود تطويراً لطريقة ليند، وذلك نتيجة للحقيقة بأنه في طريقة كلود، لا يضيع الشغل الناتج عن تمدد الهواء هباء، بل يستخدم هذا الشغل في تشغيل الجهاز الضاغط.

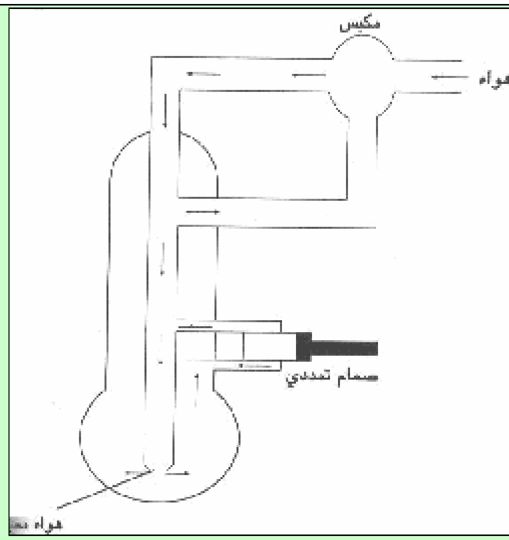
وفي هذه الطريقة فإن التبريد سيكون أكبر بالمقارنة بما يحدث في الطريقة الأولى **(طريقة ليند – هامبسون)**، وبهذه الطريقة أمكن التوصل الى اسالة جميع الغازات، حتى أنه في الآونة الأخيرة (1908) توصل العالم كمرلينغ أونيس Kammerlingh Onnes الى اسالة غاز الهيليوم (He).

وتتضح طريقة التشغيل من الشكل (١٦١، ١٦٢).

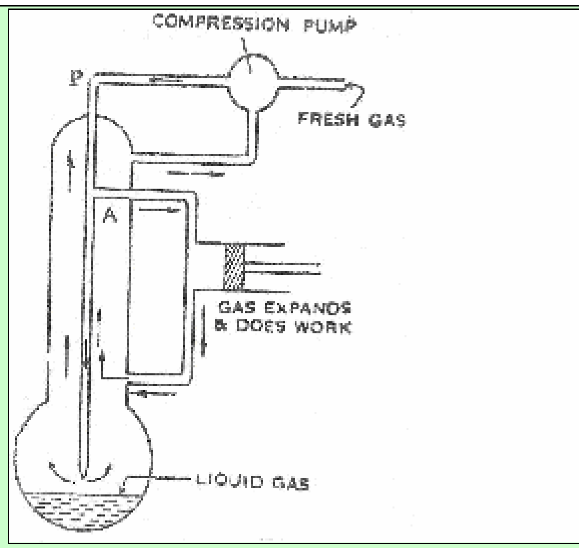
حيث يضغط الهواء بضاغط فيمر خلال الأنبوبة (P) وينتقل الهواء الى المنطقة (A) حيث يتمدد الغاز ويعمل شغلاً على مكبس في آلة ثم يضغط الغاز مرة أخرى بواسطة المكبس الآلي حيث يذهب ثانية الى غرفة الإسالة ويبرد الغاز مرة أخرى.

وباستخدام ضاغط الهواء مرة أخرى، فإنه سيمر خلال الأنبوبة ليصل الى منطقة الغاز السائل. أما ما يتبقى من غاز فسوف يسحب مرة أخرى بواسطة مكبس ساحب،

وتتوالى هذه العملية عدة مرات حتى نصل في النهاية الى مراحل مختلفة في التبريد.



شكل ١٦١ : طريقة كلاود لتسييل الهواء



شكل ١٦٢

ولا زالت الطرق والتجارب المعملية والعملية مستمرة بهدف ايجاد أفضل الطرق المعملية والعلمية لإسالة الغازات، ففي عام (1927) تمكن العالمان ديباي وجياك (Debye and Giaque) من التوصل الى تبريد شديد جداً حتى أقل من (1.0 K) باستخدام طريقة أفضل للتبريد وهي إزالة المغناطيسية الأديباتية

(adiabatic demagnitization)من مواد ممغنطة. وقد لوحظ هذا التأثير بأفضل ما يمكن عند درجات حرارة منخفضة وباستخدام مواد غير حديدومغناطيسية (not ferromagnetic). ويستخدم عادة في هذه الطريقة مواد بارامغناطيسية (paramagnetic) مثل كبريتات الجادولينيوم وفلوريد السيريوم............الخ. وتبين أنهما أفضل بكثير من المواد الحديدو- مغناطيسية (ferromagnetic).

استعمالات الغازات المسالة

لإسالة الغازات أهمية كبيرة في كل من الصناعة، والمعامل نظراً للتطبيقات العديدة للغازات المسالة.

- فباستخدام الغازات المسالة، من الممكن الحصول على تفريغ عال.
- ويمكن استخدام الهواء المسال في عملية تجفيف الغازات وتنقيتها.
- ويمكن الحصول على غازات عديدة من الهواء السائل مثل (Kr, Ne, Ar, O_2) على نطاق واسع، وذلك بالتقطير التجزيئي للهواء المسال.
- كما أن الغازات سهلة الإسالة مثل (NH_3, SO_2) ، ثنائي فلورو- ثنائي كلورو الميثان (فريون) (Cl_2CF_2) تستخدم في أغراض التبريد.
- ويستخدم خليط الأكسجين السائل مع بودرة الفحم في صناعة المفرقعات.
- كما يستخدم الأكسجين (O_2) والهيليوم (He) على نطاق واسع في أغراض اللحام.
- كما يستخدم الكلور(Cl_2) كمزيل للألوان.

مثال (٢٠١)

احسب عدد مولات الهيدروجين الموجودة في (18 L) من الغاز عند ضغط قدره (70 cm. Hg) ودرجة حرارة (27 ºC).

علماً بأن : (R = 0.0821 L. atm/K . mol)

الحل

بتطبيق القانون العام للغازات المثالية :

$$PV = n\,R\,T$$

$$n = \frac{P\,V}{R\,T}$$

$$n = \frac{\left(\dfrac{70 \text{ cm Hg}}{76 \text{ cm Hg atm}^{-1}}\right) \times 18 \text{ L}}{\left(0.0821 \text{ L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}\right) \times (27 + 273) \text{ K}}$$

$$n = 0.673 \text{ mol}$$

مثال (٢٠٢)

احسب وزن (10 L) من غاز النيتروجين في درجة حرارة (27 ºC) وضغط (74 cm Hg) (علماً بأن $R = 0.0821$ L. atm mol^{-1} K^{-1}).

الحل

بتطبيق القانون العام للغازات المثالية :

$$PV = n\,R\,T$$

$$PV = \left(\frac{m_{N_2}}{Mw_{N_2}}\right) R\,T$$

$$m_{N_2} = \frac{P\,V\,Mw_{N_2}}{R\,T}$$

$$m_{N_2} = \frac{\left(\dfrac{74 \text{ cm Hg}}{76 \text{ cm Hg}^{-1}}\right) \times 10 \text{ L} \times (2 \times 14) \text{ g mol}^{-1}}{0.0821 \text{ L . atm mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times (27 + 273) \text{ K}}$$

$$m_{N_2} = 11.07 \text{ g}$$

مثال (٢٠٣)

خليط غازي يحتوي على (0.5 g) من النيتروجين، (1.0 g) من الأكسجين موجود في أسطوانة حجمها (15 L) في درجة حرارة (25 ºC). احسب :

أ) عدد مولات كل غاز ب) الضغط الجزئي لكل غاز.

ج) الضغط الكلي لخليط الغازات.

الحل

أ) عدد مولات كل غاز :

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{Mw_{N_2}} = \frac{0.50\ g}{(2 \times 14)\,g\ mol^{-1}} = 0.01786\ mol$$

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{1.0\ g}{(2 \times 16)\ g\ mol^{-1}} = 0.03125\ mol$$

$$n_t = n_{N_2} + n_{O_2} = 0.01786 + 0.03125 = 0.04911\ mol$$

ب) نحسب ضغط كل غاز على حدة بالتطبيق في القانون العام للغازات المثالية :

$n_{N_2} = 0.01786\ mol,\ n_{O_2} = 0.03125\ mol,\ n_t = 0.04911\ mol$

a)

$$P_{N_2} V = n_{N_2} R\ T$$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2}\ R\ T}{V} = \frac{0.01786\ mol \times 0.0821\ L.\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1} \times (25 + 273)\ K}{15\ L}$$

$$P_{N_2} = 0.029131\ atm$$

b)

$$P_{N_2} V = n_{N_2} R\ T$$

$$P_{O_2} = \frac{n_{O_2}\ R\ T}{V} = \frac{0.03125\ mol \times 0.0821\ L.\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1} \times (25 + 273)\ K}{15\ L}$$

$$P_{O_2} = 0.0510\ atm$$

ج) الضغط الكلي لخليط الغازات :

$$P_{N_2} = 0.029131 \text{ atm}, \quad P_{O_2} = 0.0510 \text{ atm}$$
$$P_t = P_{N_2} + P_{O_2}$$
$$P_t = 0.029131 + 0.0510$$
$$P_t = 0.080 \text{ atm}$$

مثال (٢٠٤)

احسب معدل الجذر التربيعي لسرعة جزيئات الأوكسجين (O_2) في درجة حرارة $(27\ ^{o}C)$. علماً بأن $(R = 8.314 \times 10^{7}\ erg/mol\ K)$ حيث $(1erg = 1g\ .\ cm^2/s^2)$ علماً بأن $(Aw_O = 16)$

الحل

بتطبيق القانون :

$$\sqrt{\bar{u}^2} = u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

حيث Mw هو الوزن الجزيئي للغاز وتعتمد وحدته على وحدة ثابت الغازات (R).

فإذا كانت وحدة $(R = 8.314\ J/mol\ K = 8.314\ kg\ m^2/s^2\ mol\ K)$ فإن وحدة الوزن الجزيئي (Mw) تكون kg/mol لأن الثابت R به وحدة kg.

وفي المسألة فإن قيمة R المعطاة هي :

$(8.314 \times 10^{7}\ erg/mol\ K = 8.314 \times 10^{7}\ g\ .\ cm^2/s^2\ mol\ K)$ وبالتالي

فإن وحدة الوزن الجزيئي في القانون $\left(u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}\right)$ هي الوحدة المعروفة والمتبعة دائماً (g/mol). وبالتالي فإن وحدة السرعة تكون cm/s :

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \times 10^7\ g\ cm^2\ s^{-2}\ mol^{-1}\ K^{-1}) \times (27 + 273)\ K}{(2 \times 16)\ g\ mol^{-1}}}$$

$$u_{rms} = \sqrt{2338312500\ cm^2\ s^{-2}}$$

$$u_{rms} = 48356.1\ cm\ s^{-1}$$

$$u_{rms} = 483.56\ m\ s^{-1}$$

مثال (٢٠٥)

احسب معدل الجذر التربيعي لسرعة الهيدروجين في الظروف القياسية.

علماً بأن $(R = 8.314\ J/mol\ K)$ و $(A_wH = 1)$.

علماً بأن : كثافة الزئبق $d_{Hg} = 13.59\ g/cm^3$

الحل

بتطبيق العلاقة $\left(u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}\right)$

حيث أن Mw هو الوزن الجزيئي ويكون بوحدة (kg/mol) واختيار هذه الوحدة بسبب أن قيمة الثابت (R) المعطاة هي :

$(R = 8.314\ J/mol\ K = 8.314\ kg\ m^2/s^2\ mol\ K)$

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314\ kg\ m^2\ s^{-2}\ mol^{-1}\ K^{-1}) \times (0 + 273)\ K}{\left(\frac{2 \times 1}{1000}\right) kg\ mol^{-1}}}$$

$$u_{rms} = \sqrt{3404583\ m^2\ s^{-2}}$$

$$u_{rms} = 1845.15\ m\ s^{-1}$$

طريقة حل أخرى

يمكن التعويض عن قيمة (RT) في العلاقة $\left(u_{rms}=\sqrt{\frac{3RT}{Mw}}\right)$ بالقيمة (PV) وبالتالي تصبح العلاقة :

$$u_{rms}=\sqrt{\frac{3PV}{Mw}}$$

ولكن المشكلة تكمن في معرفة الوحدات الصحيحة لقيم P و V من أجل التعويض بها في العلاقة للحصول على وحدة للسرعة تساوي cm/s أو m/s.

§ حجم الغاز في الظروف القياسية (الحجم المولاري) :

$$V_m = 22.4\ L = 22400\ cm^3$$

§ والضغط في الظروف القياسية :

$$P = 1\ atm$$

$$P = 76\ cm\ Hg$$

$$\because\ P = h\ .\ d\ .\ g$$

$$\Rightarrow P = \left(76\ cm \times 13.59\ g\ cm^{-3} \times 981\ cm\ s^{-2}\right)$$

$$P = 1013216.04\ \ g/cm\ s^2$$

$$P = 1013216.04\ dyne/cm$$

وبالتالي نعوض بقيمة الوزن الجزيئي بالوحدة (g/mol) :

$$P = 1013216.04\ \ g\ cm^{-1}\ \ s^{-2}$$

$$u_{rms}=\sqrt{\frac{3PV}{Mw}}$$

$$u_{rms}=\sqrt{\frac{3 \times \left(1013216.04\ \ \not{g}\ \not{cm}^{-1}\ \ s^{-2}\ \right)\times \left(224000\ cm^{\not{3}2}\ m\not{o}l^{-1}\right)}{2\ \not{g}\ m\not{o}l^{-1}}}$$

$$u_{rms} = 184510.3\ cm\ /s$$

$$u_{rms} = 184.510\ m\ /s$$

مثال (٢٠٦)

احسب معدل الجذر التربيعي لسرعة النيتروجين (N_2) في درجة حرارة (27 °C) وضغط (70 cm Hg). حيث :

$$(R = 8.314 \text{ J/mol K} = 8.314 \text{ kg m}^2/\text{s}^2)$$

$$(8.314 \times 10^7 \text{ erg/ mol K} = 8.314 \times 107 \text{ g cm}^2/\text{s}^2)$$

علماً بأن ($Aw_N = 14$)

الحل

يمكن حساب الجذر التربيعي لمتوسط (معدل) سرعة النيتروجين بإحدى العلاقتين التاليتين :

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3PV}{Mw}}$$

وبتطبيق العلاقة :

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314 \times 10^7 \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (27 + 273) \text{ K}}{(2 \times 14) \text{ g mol}^{-1}}}$$

$$u_{rms} = 51694.85 \text{ cm/s}$$

$$u_{rms} = 516.95 \text{ m/s}$$

وإذا عوضنا بقيمة ($R = 8.314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) فإن الوزن الجزيئي يعبر عنه بوحدة (kg mol^{-1}) :

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{Mw}}$$

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3 \times (8.314\ \cancel{k}g\ m^2\ s^{-2}\ \cancel{mol}^{-1}\ \cancel{K}^{-1} \times (27 + 273)\ \cancel{K}}{\left(\frac{2 \times 14}{1000}\right)\cancel{k}g\ \cancel{mol}^{-1}}}$$

$$u_{rms} = 516.95\ m/s$$

طريقة أخرى للحل :

ويمكن حل المسألة بالقانون :

$$P = 70 \times 13.59 \times 980.5 = 932749.65\ g\ cm^2\ s^{-2}$$

$$V = \frac{n\ R\ T}{P}$$

$$V = \frac{1\ mol \times \left(0.0821\ L.atm\ mol^{-1}\ K^{-1}\right) \times (27 + 273)\ K}{\left(\frac{70}{76}\right)atm}$$

$$V = 26.7411\ L = 26741.1\ cm^3$$

$$\Rightarrow u_{rms} = \sqrt{\frac{3PV}{Mw}}$$

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3 \times \left(932749.65\ g\ cm^2\ s^{-2}\right) \times 26741.1\ cm^3}{(2 \times 14)}}$$

$$u_{rms} = 51695.6\ cm/s^2$$

$$u_{rms} = 516.956\ m/s^2$$

مثال (٢٠٧)

احسب وزن :

أ) جزيء واحد من غاز الأكسجين (O_2)

ب) جزيء واحد من غاز ثاني أكسيد الكربون (CO_2)

علماً بأن الكتل الذرية : $(O = 16, C = 12)$.

وعدد أفوجادرو $(N_A = 6.023 \times 10^{23})$

الحل

$$Mw_{O_2} = 2 \times 16 = 32 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{CO_2} = (12) + (2 \times 16) = 44 \text{ g/mol}$$

$$m_{O_2} = \frac{Mw_{O_2}}{N_A} = \frac{32 \text{ g mol}^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molecules mol}^{-1}} = 5.320 \times 10^{-23} \text{ g molecule}^{-1}$$

$$m_{CO_2} = \frac{Mw_{CO_2}}{N_A} = \frac{44 \text{ g mol}^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molecules mol}^{-1}} = 7.305 \times 10^{-23} \text{ g molecule}^{-1}$$

مثال (٢٠٨)

إذا كانت سرعة جزيئات غاز الأكسجين (O_2) تساوي (4.25×10^4 cm/s) عند درجة صفر درجة مئوية فكم ستكون سرعة جزيئات غاز ثاني أكسيد الكربون (CO_2) عند نفس الدرجة الحرارية.

(علماً بأن الكتل الذرية : O = 16, C = 12)

الحل

عند نفس درجة الحرارة فإن سرعة انتشار غازين تخضع لقانون جراهام للإنتشار:

$$\frac{u_{O_2}}{u_{CO_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{CO_2}}{Mw_{O_2}}}$$

$$\frac{4.25 \times 10^4}{u_{CO_2}} = \sqrt{\frac{44}{32}}$$

$$u_{CO_2} = \frac{4.25 \times 10^4}{\sqrt{\frac{44}{32}}}$$

$$u_{CO_2} = 3.62 \times 10^4 \text{ c ms}^{-1}$$

مثال (٢٠٩)

إذا علمت أن سرعة جزيئات غاز الأكسجين عند درجة الصفر المئوي هي (3.62 × 104 cm/s) فاحسب سرعة جزيئات غاز الأكسجين عند درجة حرارة (25 ºC).

الحل

من النظرية الحركية الجزيئية للغازات فإن الطاقة الحركية (KE) تتناسب مع درجة الحرارة لذلك :

$$(KE)_{273\,K}\ \alpha\ T_{273}$$
$$(KE)_{298\,K}\ \alpha\ T_{298}$$
$$(KE)_{273\,K} = \frac{1}{2} m_{O_2} u_1^2$$
$$(KE)_{298\,K} = \frac{1}{2} m_{O_2} u_2^2$$
$$\frac{(KE)_{273\,K}}{(KE)_{298\,K}} = \frac{1/2\, m_{O_2}\ u_1^2}{1/2\, m_{O_2}\ u_2^2} = \frac{T_1}{T_2}$$
$$\Rightarrow \frac{u_1^2}{u_2^2} = \frac{T_1}{T_2}$$
$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$
$$\frac{4.25 \times 10^4\ cm\ s^{-1}}{u_2} = \sqrt{\frac{273}{298}}$$
$$u_2 = \frac{4.25 \times 10^4\ cm\ s^{-1}}{\sqrt{\frac{273}{298}}}$$
$$u_2 = 4.440 \times 10^4\ cm/s$$

مثال (٢١٠)

احسب معدل مربع سرعة جزيئات النيون (Ne) عند درجة حرارة (25 ºC) إلى تلك التي للآرجون (Ar) في نفس الدرجة الحرارية.

الحل

بتطبيق العلاقة :

$$\frac{u_{Ne}}{u_{Ar}} = \sqrt{\frac{Aw_{Ar}}{Aw_{Ne}}}$$

$$\left(\frac{u_{Ne}}{u_{Ar}}\right)^2 = \left(\sqrt{\frac{Aw_{Ar}}{Aw_{Ne}}}\right)^2$$

$$\frac{u^2_{Ne}}{u^2_{Ar}} = \frac{Aw_{Ar}}{Aw_{Ne}}$$

$$\frac{u^2_{Ne}}{u^2_{Ar}} = \frac{39.95}{20.18}$$

$$\frac{u^2_{Ne}}{u^2_{Ar}} = 1.980$$

مثال (٢١١)

أ) احسب معدل الطاقة الحركية (1 mol) من غاز مثالي عند درجة (25 ºC).

ب) احسب معدل الطاقة الحركية لجزيء واحد من هذا الغاز المثالي.

الحل

أ) باستخدام العلاقة :

$$KE = \frac{3}{2} n\,R\,T$$

$$KE = \frac{3}{2} \times 1\text{ mol} \times \left(8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\right) \times \left(298\text{ K}\right)$$

$$KE = 3716.360\text{ J/mol}$$

$$KE = 3.720\text{ kJ/mol}$$

ب) المعدل السابق للحركة (3716.360 J) لمول واحد من الغاز المثالي. والمول الواحد يحوي عدد أفوجادرو من جزيئات الغاز $(N = 6.023 \times 10^{23})$ وبالتالي فإن معدل الطاقة الحركية لجزيء واحد من الغاز المثالي :

$$Ke_{molecule} = \frac{KE_{mole}}{N_A}$$

$$Ke_{molecule} = \frac{3716.360}{6.023 \times 10^{23}}$$

$$Ke_{molecule} = 6.17 \times 10^{-21} \text{ Joule/molecule}$$

مثال (٢١٢)

احسب كثافة الغاز بوحدة (kg/m^3) عند ضغط (10^5 N/m^2) عندما يكون الجذر التربيعي لسرعة جزيئاته هو (3×10^2 m/s).

الحل

من النظرية الحركية لجزيئات الغاز أمكن اشتقاق المعادلة التالية :

$$PV = \frac{1}{3} m N u^2$$

وتعرف هذه المعادلة بالمعادلة الحركية للغازات المثالية.

ويمكن كتابة التعبير الأخير لضغط الغاز بصورة بديلة، حيث (mN) هي الكتلة الكلية للغاز، (V) هي الحجم الكلي، وبذلك فإن الكثافة (d) تساوي (mN/V) وتصبح المعادلة كما يلي :

$$PV = \frac{1}{3} m N u^2$$

$$P = \frac{1}{3} \left(\frac{m N}{V}\right) u^2$$

$$P = \frac{1}{3} (d) u^2$$

$$d = \frac{3 P}{u^2}$$

ووحد الضغط هنا هي :

$$P = 1 \times 10^5 \ N\,m^{-2}$$
$$P = 1 \times 105 \ (kg\,m\,s^{-2})\ m^{-2}$$
$$\Rightarrow P = 1 \times 10^5 \ kg\,m^{-1}\ s^{-2}$$

وبالتـالي لحساب الكثافة نعوض في العلاقة السابقة $\left(d = \frac{3P}{u^2}\right)$ باستخدام وحدات الضغط $(kg\,m^{-1}\,s^{-2})$:

$$d = \frac{3 \times \left(1 \times 10^5 \ kg\,m^{-1}\ s^{-2}\right)}{\left(3 \times 10^2 \ m\,s^{-1}\right)^2}$$
$$d = \frac{3 \times \left(1 \times 10^5 \ kg\,m^{-1}\ \cancel{s}^{-2}\right)}{\left(9 \times 10^4 \ m^2\ \cancel{s}^{-2}\right)}$$
$$d = 3.33 \ kg/m^3$$

مثال (٢١٣)

(100 g) من خليط من غازي النيتروجين والميثان يحتوي على (31.014 %) وزناً من النيتروجين ويشغل حجماً مقداره (0.99456) لتر عند ضغط محدد وفي درجة (150 ºC). احسب الضغط الجزئي لكل غاز والضغط الكلي للخليط.

الحل

نحسب أولا وزن غاز النيتروجين والميثان وفقاً لنسبتهما كما يلي :

$$m_{N_2} = \left(\frac{31.014\%}{100\%}\right) \times 100\ g = 31.014\ g$$
$$m_{CH_4} = \frac{100 - 31.014}{100} \times 100\ g = 68.986\ g$$

ومن ثم نحسب عدد المولات :

$$n_{N_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{31.014}{2 \times 14} = 1.108\ mol$$
$$n_{CH_4} = \frac{m}{Mw} = \frac{68.986}{12 + 4} = 4.312\ mol$$

وبتطبيق القانون العام للغازات المثالية يمكن حساب ضغط كل غاز على حدة كما يلي:

$$\because\ n_{N_2} = 1.108\ \text{mol}$$

$$P_{N_2} V = n_{N_2}\ R\ T$$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2}\ R\ T}{V}$$

$$P_{N_2} = \frac{(1.108\ \text{mol}) \times (0.0821\ \text{L.atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (150 + 273)\ \text{K}}{0.99456\ \text{L}}$$

$$P_{N_2} = 38.69\ \text{atm}$$

ويحسب ضغط غاز الميثان بنفس الطريقة :

$$\because\ n_{CH_4} = 4.312\ \text{mol}$$

$$P_{CH_4} V = n_{CH_4}\ R\ T$$

$$P_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}\ R\ T}{V}$$

$$P_{CH_4} = \frac{(4.312\ \text{mol}) \times (0.0821\ \text{L.atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (150 + 273)\ \text{K}}{0.99456\ \text{L}}$$

$$P_{CH_4} = 150.570\ \text{atm}$$

ولحساب الضغط الكلي للغاز في الوعاء فإنه يمكن إتباع إحدى طريقتين :

الطريقة الأولى :

بتطبيق قانون دالتون للضغوط الجزئية والذي ينص على أن الضغط الكلي للغازات في وعاء يساوي مجموع الضغوط الجزئية لتلك الغازات

$$P_{N_2} = 38.69\ \text{atm}$$

$$P_{CH_4} = 150.570\ \text{atm}$$

$$P_t = P_{N_2} + P_{CH_4}$$

$$P_t = 38.69 + 150.570$$

$$P_t = 189.260\ \text{atm}$$

الطريقة الثانية :

بتطبيق القانون العام للغازات المثالية باستخدام عدد المولات الكلي (n_t) :

$$\because\ n_{N_2} = 1.108\ mol$$
$$\because\ n_{CH_4} = 4.312\ mol$$
$$\therefore\ n_t = n_{N_2} + n_{CH_4}$$
$$n_t = 1.108 + 4.312$$
$$n_t = 5.42\ mol$$

وبتطبيق القانون العام للغازات المثالية :

$$n_t = 5.42\ mol$$
$$P_t\ V = n_t\ R\ T$$
$$P_t = \frac{n_t\ R\ T}{V}$$
$$P_t = \frac{(5.42\ mol) \times (0.0821\ L.\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1}) \times (150 + 273)\ K}{0.99456}$$
$$P_t = 189.260\ atm$$

مثال (٢١٤)

تم جمع غاز مثالي فوق الماء عند درجة حرارة (25 ^oC) مما تسبب في تشبعه ببخار الماء فإذا كان حجم الغاز (190 cm^3) والضغط الكلي (740 mmHg) وإن الضغط الجزئي لبخار الماء في الخليط مساو للضغط البخاري للماء عند درجة حرارة (25 ^oC) ويساوي (24 mmHg) احسب حجم الغاز الجاف (dry gas) عند ضغط له يساوي (760 mmHg) فارضاً أن بخار الماء والغاز مثاليا السلوك.

الحل

أولاً نحسب ضغط الغاز الجاف عندما كان الحجم ($V = 190\ cm^3$) من قانون دالتون للضغوط الجزئية :

$$P_t = P_{dry\ gas} + P_{H_2O}$$
$$P_{dry\ gas} = P_t - P_{H_2O}$$
$$P_{dry\ gas} = 740 - 24$$
$$P_{dry\ gas} = 716\ mmHg$$

فإذا فرضنا أن ضغط هذا الغاز هو ($P_1 = 716$ mmHg) والحجم ($V_1 = 190\ cm^3$).

وبالتالي فإن ضغط الغاز في الحالة الثانية هو ($P_2 = 760$ mmHg) عند حجم (V_2)

ولحساب الحجم (V_2) نطبق قانون بويل :

$$P_1 = 736\ mmHg, \quad V_1 = 190\ cm^3$$
$$P_2 = 760\ mmHg, \quad V_2 = ?$$
$$P_1V_1 = P_2V_2$$
$$736\ mmHg \times 190\ cm^3 = 760\ mmHg \times V_2$$
$$V_2 = \frac{736\ mmHg \times 190\ cm^3}{760\ mmHg}$$
$$V_2 = 184\ cm^3$$

مثال (٢١٥)

خليط يتكون من (0.495 g) من الغاز (A) الذي وزنه الجزيئي (66 g/mol) و (0.182 g) من الغاز (B) والذي وزنه الجزيئي (45.5 g/mol). وإن الضغط الكلي لهما هو (76.2 cmHg). احسب الضغط الجزئي للغازين.

الحل

نوجد أولاً عدد المولات ومنه ونوجد الكسر المولي لكل غاز :

$$n_A = \frac{m_A}{Mw_A} = \frac{0.495}{66} = 0.0075 \text{ mol}$$

$$n_B = \frac{m_B}{Mw_B} = \frac{0.182}{45.5} = 0.004 \text{ mol}$$

$$nt = 0.0075 + 0.004 = 0.0115 \text{ mol}$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_t} = \frac{0.0075}{0.0115} = 0.6520$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_t} = \frac{0.004}{0.0115} = 0.3480$$

ولحساب الضغط الجزئي للغاز A نتبع العلاقة التالية :

$$P_A = X_A \ P_t$$
$$P_A = 0.6520 \times 76.2 \text{ cmHg}$$
$$P_A = 49.680$$

وبنفس القانون نحسب الضغط الجزئي للغاز B :

$$P_B = X_B \ P_t$$
$$P_B = 0.3480 \times 76.2 \text{ cmHg}$$
$$P_B = 26.520$$

وللتأكد من أن الضغوط الجزئية المحسوبة صحيحة فإننا نقوم بجمع هذه الضغوط :

$$P_A = 49.680$$
$$P_B = 26.520$$
$$Pt = P_A + P_B$$
$$P_t = 49.680 + 26.520$$
$$P_t = 76.2 \text{ cmHg}$$

ونلاحظ أن المجموع الكلي المحسوب يساوي الضغط الكلي الوارد في المسألة.

مثال (٢١٦)

تـم اسـتخدام الطريقـة المـشبعة لحـساب الـضغط البخـاري للكلـوروبكرين Chloropicrin (CCl_3NO_2) وكانت النتائج كما يلي :

درجة الحرارة	حجم الهواء	الضغط المستخدم	وزن السائل المتبخر
35 ºC	2.151 L	731 mmHg	0.92 g

احسب الضغط البخاري للمادة.

علماً بأن الكتل الذرية (C = 12, Cl = 35.5, N = 14, O = 16)

و ($R = 0.0821$ L. atm mol^{-1} K^{-1}).

الحل

بتطبيق قانون دالتون للضغوط الجزئية :

$$P_{CCl_3NO_2} = X_{CCl_3NO_2}\ P_t$$

وبالتالي نحسب أولاً الكسر المولي ($X_{CCl_3NO_2}$) :

$$X_{CCl_3NO_2} = \frac{n_{CCl_3NO_2}}{n_{CCl_3NO_2} + n_{air}}$$

$$X_{CCl_3NO_2} = \frac{\left(\frac{m_{CCl_3NO_2}}{Mw_{CCl_3NO_2}}\right)}{\left(\frac{m_{CCl_3NO_2}}{Mw_{CCl_3NO_2}}\right) + \left(\frac{PV}{RT}\right)}$$

$$X_{CCl_3NO_2} = \frac{\left(\frac{0.92}{164.5}\right)}{\left(\frac{0.92}{164.5}\right) + \left(\frac{\frac{731}{760} \times 2.151V}{0.0821 \times (35 + 273)}\right)}$$

$$X_{CCl_3NO_2} = \frac{0.005593}{0.087410}$$

$$X_{CCl_3NO_2} = 0.0640$$

وبالتالي يمكن حساب الضغط الجزئي للغاز كما يلي :

$$X_{CCl_3NO_2} = 0.0640$$

$$P_{CCl_3NO_2} = X_{CCl_3NO_2}\ P_t$$

$$P_{CCl_3NO_2} = 0.0640 \times 731 \text{ mmHg}$$

$$P_{CCl_3NO_2} = 46.784 \text{ mmHg}$$

*** مثال (٢١٧)**

مصباح وزنه (30.2341 g) عندما يكون فارغاً من الهواء، ووزنه (30.6771 g) عندما يملأ بغاز (N_2O) ، بينما يكون وزنه (270 g) عندما يملأ بالماء وعند درجة حرارة (15 ºC) وضغط (740 mmHg). بافتراض أن سلوك الغازات مثالي.

احسب الوزن الجزيئي للغاز N_2O عملياً وقارنه بالوزن الجزيئي نظرياً.

علماً بأن كثافة الماء ($1\ g/cm^3$). و ($R = 0.0821\ L.\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1}$)

والكتل الذرية (N = 14, O = 16).

***الحل**

نحسب أولاً وزن الغاز N_2O وذلك بالفرق بين وزن المصباح الفارغ ووزن المصباح وهو مليء بغاز N_2O :

$$m_{N_2O} = 30.6771 - 30.2341$$
$$m_{N_2O} = 0.443\ g$$

ووزن الماء الذي ملء به المصباح يساوي :

$$m_{H_2O} = 270 - 30.2341$$
$$m_{H_2O} = 239.7659\ cm^3$$

ونستفيد من ملأ المصباح بالماء في معرفة حجمه من خلال العلاقة بين الوزن والحجم والكثافة :

$$d_{H_2O} = \frac{m}{V}$$
$$V = \frac{m}{d}$$
$$V = \frac{239.7659}{1\ g\ cm^3}$$
$$V = 239.7659\ cm^3$$

وبالتالي يمكن معرفة الوزن الجزيئي للغاز من خلال القانون العام للغازات المثالية :

$$PV = n\,R\,T$$

$$PV = \frac{m}{Mw} RT$$

$$Mw = \frac{m\,R\,T}{P\,V}$$

$$Mw = \frac{(0.443\ g) \times (0.0821\ L.\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1}) \times (15 + 273)\ K}{\left(\frac{740}{760}\right) \times \left(\frac{239.7659\ cm^3}{1000\ cm^3\ L^{-1}}\right)}$$

$$Mw = 44.87\ g/mol$$

وللتأكد من هذا الجواب نوجد الوزن الجزيئي نظرياً من خلال مجموع الكتل الذرية :

$$Mw_{N_2O} = 14 + (2 \times 16) = 46\ g/mol$$

ونلاحظ أن القيمتين التجريبية (العملية) والنظرية متقاربة.

مثال (٢١٨)

في تجربة فيكتور ماير لحساب الوزن الجزيئي تم تبخير (0.152 g) من مركب له الصيغة العامة $(C_4H_5)_n$ وقد أزاح حجماً مقداره ($36.0\ cm^3$) فوق الماء عند درجة حرارة ($16\ ^oC$) وإن الضغط الجوي (764.0 mmHg) والضغط البخاري للماء في هذه الدرجة هو (13.6 mmHg).

احسب الوزن الجزيئي للمركب ما صيغته الجزيئية.

الحل

نحسب ضغط بخار الغاز باتباع قانون دالتون للضغوط الجزئية :

$$P_t = P_g + P_{H_2O}$$

$$P_g = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_g = 764.0 - 13.6$$

$$P_g = 750.4\ mm\ Hg$$

وبتطبيق معادلة الغاز المثالي يمكن حساب عدد مولات الغاز :

$$PV = nRT$$

$$n_{(C_4H_5)_n} = \frac{PV}{RT}$$

$$n_{(C_4H_5)_n} = \frac{\left(\frac{750.4}{760}\right) \times \left(\frac{36.0}{1000}\right)}{\left(0.0821\ L\ .\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1}\right) \times \left(16 + 273\right)K}$$

$$n_{(C_4H_5)_n} = 1.49810 \times 10^{-3}\ mol$$

ومن معرفة وزن الغاز المتبخر وعدد المولات يمكن حساب الوزن الجزيئي للغاز كما يلي :

$$n_{(C_4H_5)_n} = \frac{m}{Mw_{(C_4H_5)_n}}$$

$$Mw_{(C_4H_5)_n} = \frac{m}{n}$$

$$Mw_{(C_4H_5)_n} = \frac{0.152}{1.49810 \times 10^{-3}}$$

$$Mw_{(C_4H_5)_n} = 101.462\ g/mol$$

ولحساب قيمة (n) في الصيغة $(C_4H_5)_n$ من خلال الوزن الجزيئي المحسوب (101.462 g/mol) :

$$Mw\ (C_4H_5)_n = n\left(4 \times 12 + 5 \times 1\right) = 101.462$$

$$n\left(53\right) = 101.462$$

$$n = \frac{101.462}{53}$$

$$n = 1.9 \approx 2$$

وبالتالي فإن المركب تكون صيغته الجزيئية هي :

$$\left(C_4H_5\right)_2 = C_8H_{10}$$

مثال (٢١٩)

إذا كانت كثافة الآرجون (Ar) السائل ($1.40\ g/cm^3$) عند درجة غليانه البالغة (- 186 ºC). احسب الزيادة في الحجم عندما يحول (1 mol) منه الى بخار في درجة الغليان وضغط (1 atm) فارضاً السلوك المثالي.

الحل

أولاً نحسب حجم الآرجون السائل من البيانات المعطاة في المسألة عن وزن وكثافة الآرجون :

$$d_{Ar} = \frac{m_{Ar}}{V_\ell}$$

$$V_{\ell(Ar)} = \frac{m_{Ar}}{d_{Ar}}$$

$$V_{\ell(Ar)} = \frac{39.95\ g}{1.40\ g\ cm^{-3}}$$

$$V_{\ell(Ar)} = 28.5360\ cm^3$$

$$V_{\ell(Ar)} = 0.0285360\ L$$

وهذا يمثل حجم الآرجون السائل.

ولحساب حجم مول واحد من غاز الآرجون فإننا نطبق القانون العام للغاز المثالي :

$$PV = nRT$$

$$V_{g\,(Ar)} = \frac{nRT}{P}$$

$$V_{g\,(Ar)} = \frac{(1\ mol)\times(0.0821\ L\ .\ atm\ mol^{-1}K^{-1})\times(-186 + 273)K}{1\ atm}$$

$$V_{g\,(Ar)} = 7.1427\ L$$

وبالتالي فإنه لحساب الزيادة في الحجم عندما يحول سائل الآرجون (1 mol Ar) الى بخار :

$$V_{\ell(Ar)} = 0.0285360\ L$$

$$V_{g(Ar)} = 7.1427\ L$$

$$\Delta V = V_g - V_\ell$$

$$\Delta V = 7.1427 - 0.0285360$$

$$\Delta V = 7.114164\ L$$

ويتضح أن حجم السائل قليل جداً مقارنة مع حجم البخار.

مثال (٢٢٠)

احسب الوزن الجزيئي لمادة عضوية مجهولة في حالة تبخر (0.1525 g) من السائل فإن البخار يشغل حجماً قدره ($35.05\ cm^3$) في درجة حرارة (20 °C) وضغط (730 mmHg) وأن التحليل الكيماوي للمادة كما يلي :

النسبة المئوية		
Br	**H**	**C**
73.32 %	4.58 %	22.10 %

ثم احسب الصيغة الجزيئية للمركب فارضاً أن الغاز مثالي السلوك.

علماً بأن ($R = 0.0821\ L.\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1}$)

والكتل الذرية (C = 12, H = 1, Br = 79.9).

الحل

نحسب أولاً عدد المولات من الغاز باستخدام قانون الغاز المثالي :

$$P\,V = n\,R\,T$$

$$n = \frac{P\,V}{R\,T}$$

$$n = \frac{\left(\frac{730}{760}\right)atm \times \left(\frac{35.05}{1000}\right)L}{\left(0.0821\ L\ .\ atm\ mol^{-1}K^{-1}\right) \times (20 + 273)\,K}$$

$$n = 0.00140\ mol$$

ومن عدد المولات يمكن حساب الوزن الجزيئي كما يلي :

$$n = 0.00140\ mol$$

$$n = \frac{m}{Mw}$$

$$Mw = \frac{m}{n}$$

$$Mw = \frac{0.1525}{0.00140}$$

$$Mw = 108.930\ g/mol$$

ولمعرفة الصيغة الجزيئية فإننا نوجد وزن كل عنصر كما يلي :

$$\text{wt. of C} = \frac{22.10}{100} \times 108.930 = 24.07$$

$$\text{wt. of H} = \frac{4.58}{100} \times 108.930 = 4.990$$

$$\text{wt. of Br} = \frac{73.32}{100} \times 108.930 = 79.867$$

وبقسمة الوزن السابق على الوزن الذري لكل عنصر نحصل على :

wt. of C = 24.07 , wt. of H = 4.990 , wt. of Br = 79.867

C : H : Br

$$\frac{24.07}{12} : \frac{4.990}{1} : \frac{79.867}{79.9}$$

2.006 : 4.990 : 0.9996

2 : 5 : 1

وبالتالي فإن الصيغة الجزيئية تكون : C_2H_5Br والتي لها الوزن الجزيئي (108.9 g/mol).

مثال (٢٢١)

تم وضع قطرة من الماء حجمها ($0.050\ cm^3$) عند درجة (54 ºC) في إناء مفرغ سعته (1 L)، فإذا تم حفظ الإناء في هذه الدرجة كم يتبقى من الماء السائل عند حالة الإتزان علماً بأن كثافة الماء في هذه الدرجة الحرارية هي ($0.9862\ g/cm^3$) وضغط بخار الماء هو (112.5 mmHg). افرض أن بخار الماء يسلك سلوك الغاز المثالي.